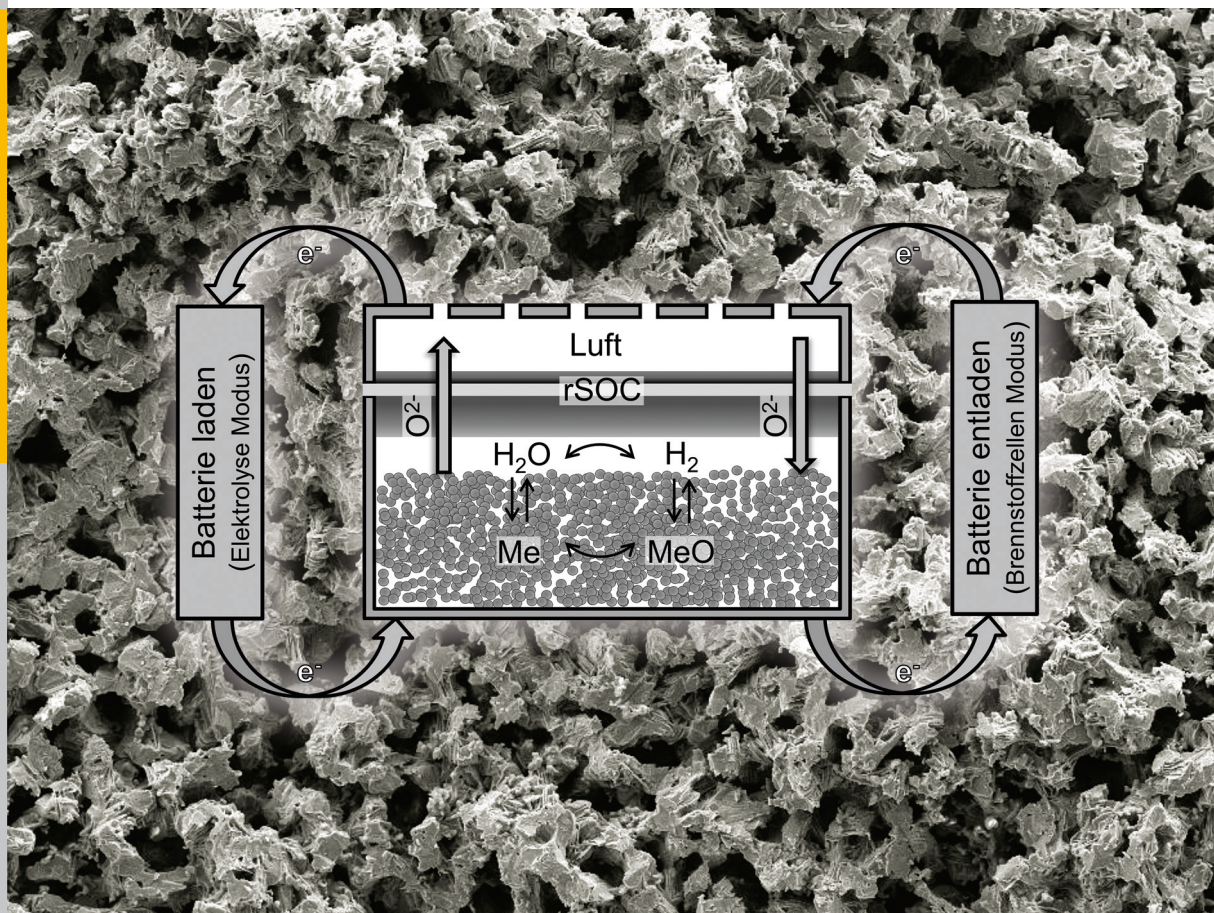


Sauerstoffspeicher für die oxidkeramische Batterie: Herstellung, Charakterisierung und Betriebsverhalten

Cornelius M. Berger



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Sauerstoffspeicher für die oxidkeramische Batterie: Herstellung, Charakterisierung und Betriebsverhalten

Cornelius M. Berger

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 326

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-154-5

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 326

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2016)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-154-5

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Eine sogenannte oxidkeramische Batterie (Rechargeable oxid battery, ROB) besteht aus einer regenerativen oxidkeramischen Brennstoffzelle (regenerative solid oxide cell, rSOC) als Energiewandler und einem porösen, bevorzugt auf Eisen basierendem Speichermaterial für Sauerstoffionen. Bei einer Betriebstemperatur von 800 °C läuft an der Zelle eine reversible Reaktion von Wasserstoff zu Wasserdampf und umgekehrt ab. Statt das Brenngas extern zu speichern, dient eine stehende H_2 - H_2O -Atmosphäre direkt der Oxidation bzw. der Reduktion des Speichermaterials, das in der rSOC in unmittelbarer Nähe zur Brenngaselektrode angeordnet ist. Alle Verluste und Kosten, die im konventionellen rSOC System mit externer Speicherung durch das Fördern und die Konditionierung des Brenngases anfallen, können so vermieden werden.

Durch die Verwendung von Eisen als einzigem ökonomisch und ökologisch sinnvoll nutzbarem Speichermaterial ist eine maximale theoretische Speicherkapazität von 1600 Wh/kg Speicher möglich. Allerdings kommt es hier mit zunehmender Zyklenzahl zu einer Alterung des mittels pulvertechnologischer Verfahren hergestellten Speichers. Deshalb hat diese Arbeit zum Ziel, die zugrunde liegenden Mechanismen der Alterung zu verstehen und zu unterdrücken, um so die Leistungsfähigkeit der Batterie zu verbessern. Die Alterung äußert sich durch eine Partikelvergrößerung und durch Schichtwachstum auf der Oberfläche der porösen Speicherelemente. Dadurch nimmt die aktive Oberfläche ab und der Gasaustausch zwischen Zelle und Speicher wird beeinträchtigt. Als Konsequenz nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit während der wiederholten Lade-Entladezyklen ab und es kommt zu einem Kapazitätsverlust.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem Verständnis des Einflusses der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur des Speichers auf dessen Alterungsverhalten. Um die Alterung der Speicher zu verringern, wird Eisen mit einem stabilisierenden Oxid wie Calciumoxid CaO oder Zirkoniumdioxid ZrO_2 gemischt. Außerdem werden verschiedene Herstellungsverfahren (Folien gießen, Extrusion, Pressen) und die für die einzelnen Verfahren spezifische Mikrostruktur bezüglich ihres Einflusses auf das Alterungsverhalten untersucht.

In Alterungstests werden Speichermaterialien ex-situ im Redoxofen unter atmosphärischen Bedingungen, die denen der Batterie entsprechen, redoxzykliert. Außerdem wird das elektrochemische Verhalten und die Langzeitstabilität in-situ in Batterietests überprüft. Darin konnten mehr als 200 Lade-Entladezyklen mit einer Leistungsdichte von 130-170 mW/cm² Zellfläche und Zyklendauern von bis zu 60 min/Zyklus erfolgreich durchgeführt werden. Die anschließende Untersuchung der Mikrostruktur zeigt eine deutliche Reduzierung der Alterungseffekte durch die Beigabe von 30 vol.% des jeweiligen Stützoxids.

Darüber hinaus konnte mittels Thermogravimetrie (TG), Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Mößbauerspektrometrie ein deutlich unterschiedliches Verhalten der Stützoxide nachgewiesen werden. Während ZrO_2 unter den Betriebsbedingungen gegenüber Eisen inert ist und lediglich als Abstandshalter fungiert, reagiert CaO mit Eisen zu verschiedenen Mischoxiden, deren Stabilität vom exakten Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Durch die reversible Ausbildung von CaFe -Mischoxiden ist die Stützwirkung bei der Verwendung von CaO über eine höhere Anzahl von Zyklen gewährleistet als bei dem Einsatz von inertem ZrO_2 als Stützoxid.

Abstract

A Rechargeable Oxide Battery (ROB) comprises high temperature regenerative solid oxide cells (rSOC) as energy converters and a porous metal/metal-oxide as storage material for oxygen ions. The rSOCs work in turns in fuel cell- and electrolyzer mode at approximately 800°C. Instead of externally storing the fuel, a stagnant atmosphere consisting of hydrogen and steam is used directly as an oxidizing and reducing agent for the iron base storage material which is located inside the rSOC stack close to the fuel electrode. As a consequence, all the expenses related to pumping losses, heat losses and further components can be avoided, compared to the conventional rSOC system with external storage.

Using iron as economic, ecologic, and only feasible storage material results in a maximal theoretical storage capacity of up to 1600 Wh/kg storage. However, the capacity of the battery fades with an increasing number of charge-discharge cycles. Therefore, the scientific challenges in this work are to understand and prevent degradation of the storage medium which is near net-shaped via powder technology. Degradation mainly manifests as particle coarsening (sintering) and layer formation on top of the porous storage medium. These phenomena entail a decreased active surface and a deteriorated exchange velocity of gas.

This work focuses on the effect of the chemical composition and the microstructure on the degradation of the storage components. To mitigate degradation, iron is mixed with stabilising oxides such as calcia (CaO) or zirconia (ZrO₂). Also, different manufacturing routes and resulting microstructures are evaluated as to whether the degradation properties improve.

For accelerated degradation testing, storage components are ex-situ exposed in an environmental furnace to conditions that simulate those present in the battery. Likewise, the electrochemical performance and the long-term stability of the rSOCs are characterized in-situ in battery tests. More than 200 cycles were achieved during battery testing with power densities of 130-170 mW/cm² and durations of more than 60 min/cycle. Microstructural analysis showed that addition of the oxides to the iron base results in a mitigation of degradation effects.

Thermogravimetric studies, scanning electron microscopy and Mössbauer spectrometry show a very different mechanism if CaO is used as a scaffold instead of ZrO₂. While the latter is inert towards iron under battery conditions and acts as a mere spacer between the iron particles, calcia reacts with iron forming a number of mixed oxides depending on the exact partial pressure of oxygen. The reversible formation of mixed oxid phases between iron oxide and calcia leads to a more sustained scaffolding function as compared to when inert ZrO₂ is used.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XV
1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Aufbau der Arbeit	2
2 Stand der Technik	3
2.1 Elektrochemische Energiespeicher	3
2.1.1 Batterien	5
2.1.2 Brennstoffzellen	6
2.2 Die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)	7
2.2.1 Komponenten	8
2.2.2 Fertigung der SOFC	12
2.3 Die oxidkeramische Batterie (ROB)	12
2.3.1 Funktionsweise	13
2.3.2 Betriebsbedingungen	14
2.3.3 Der Eisen-Dampf-Prozess	16
2.3.4 Chemical Looping	17
2.3.5 Oxidation von Eisen	18
2.3.6 Reduktion von Eisenoxid	21
2.3.7 Wiederholte Redoxreaktion	22
2.4 Ableitung von Entwicklungszielen für das Speichermaterial der ROB	23
3 Theoretische Betrachtung der oxidkeramischen Batterie	25
3.1 Modellbildung	25
3.1.1 Beschreibung der Grenzfläche Elektrode-Brenngas	26
3.1.2 Kopplung der Zelle und des Speichers über den Shuttle Mechanismus	28
3.1.3 Beschreibung der Vorgänge im Speichermaterial	30
3.2 Implementierung	31
3.3 Parameterwahl	31
3.4 Simulationsergebnisse	32
4 Materialauswahl und experimentelle Methoden	39
4.1 Speichermaterialien für die ROB	39
4.1.1 Eisenoxid und ZrO_2 / 8YSZ	40

4.1.2	Eisenoxid und $\text{CaO} / \text{CaCO}_3$	41
4.2	Ausgangsstoffe	42
4.3	Synthese der reinen CaFe_3O_5 -Phase	43
4.4	Herstellung des Speichermaterials	44
4.4.1	Uniaxiales Trockenpressen	44
4.4.2	Folienguß	45
4.4.3	Extrusion	46
4.5	Sintern	46
4.5.1	Dilatometrie	48
4.6	Redoxzyklentests	48
4.7	Thermogravimetrie	49
4.8	Batterietests	49
4.8.1	Testdurchführung	50
4.8.2	Post-Mortem Analyse	51
4.9	Analysemethoden	51
4.9.1	Laserdiffraktion	51
4.9.2	Rasterelektronenmikroskopie	52
4.9.3	Konfokale Lasermikroskopie	53
4.9.4	Röntgendiffraktometrie	53
4.9.5	Mößbauer Spektrometrie	53
4.9.6	Oberflächenbestimmung	54
4.9.7	Porositätsmessung	54
5	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Synthese von CaFe_3O_5	57
5.2	Herstellung der Speichermaterialien	59
5.2.1	Formgebung	59
5.3	Charakterisierung	60
5.3.1	Sinterverhalten	60
5.3.2	Mikrostruktur	63
5.3.3	Zusammensetzung	66
5.3.4	Porosität	68
5.3.5	Oberfläche	71
5.3.6	Thermogravimetrie	72
5.4	Zyklierung	74
5.4.1	Einfluss der Atmosphäre	74
5.4.2	Einfluss der Porosität	76
5.4.3	Einfluss der Zusammensetzung	77
5.4.4	Einfluss der Zyklenzahl	79
5.4.5	Weitere Einflussparameter	81
5.5	Batterietests	82
5.5.1	Elektrochemie	82
5.5.2	Mikrostruktur	87
5.6	Reaktionsmechanismus im Speichermaterial auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$	89
5.6.1	Mößbauerspektrometrie	90

5.6.2	Thermogravimetrie foliengegossener Proben	92
5.6.3	Redoxzyklisierung	98
6	Einstufung der oxidkeramischen Batterie	101
6.1	Technologische Aspekte	101
6.2	Wirtschaftlichkeit	103
6.3	Alternative Anwendungsgebiete des Speichermaterials	104
7	Zusammenfassung	105
7.1	Ausblick	107
	Literaturverzeichnis	109
	Abkürzungen	121
	Formelzeichen & Symbole	122
A	Anhang	125
	Danksagung	129

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einteilung elektrochemischer Energiespeicher.	3
2.2	Zuordnung der elektrochemischen Energiespeicher hinsichtlich der Nennleistung und des bevorzugten Einsatzgebiets im Vergleich zu den gängigen mechanischen Energiespeichern nach [11].	4
2.3	Qualitative Einordnung der wichtigsten elektrochemischen Energiespeicher nach der gravimetrischen Leistungs- und Energiedichte nach [11].	6
2.4	Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellenkonzepte nach [20].	7
2.5	Schematische Darstellung des Aufbaus einer anodengestützten SOFC.	8
2.6	Ort und Anzahl der Dreiphasenpunkte bzw. -grenzen (rot) sowie Leitungspfade in Elektroden mit a) reiner elektronischer Leitfähigkeit, b) in Mischelektroden und c) in gemischt leitenden Elektroden.	9
2.7	Darstellung der Vorgehensweise bei der Fertigung einer Jülicher anodengestützten SOFC.	12
2.8	Wiederholeinheit einer Rechargeable Oxide Battery (ROB) basierend auf einer planaren oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC).	13
2.9	Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Rechargeable Oxide Battery (ROB).	14
2.10	Vergleich des vorherrschenden O_2 -Partialdrucks in der H_2 - H_2O Atmosphäre innerhalb der ROB und den Dissoziationsdrücken der Eisenoxide, Nickeloxid und Chromoxid im Temperaturbereich zwischen 700-900 °C nach [34].	15
2.11	Messerschmidt Steam-Iron Reaktor um 1930 [45].	16
2.12	Schematische Darstellung eines Chemical Looping Konzepts mit Eisen als Sauerstoffträger und angegliederter Wasserstoffherstellung nach [48].	17
2.13	Phasendiagramm des Fe-O Systems nach [59] mit der Bezeichnung der Oxide I: $Fe_{1-x}O$ (Wüstit), II: Fe_3O_4 (Magnetit) und III: Fe_2O_3 (Hämatit).	19
2.14	Stabilitätsgebiete von Eisen und Eisenoxiden unter H_2 - H_2O -Atmosphären in Abhängigkeit der Temperatur [60].	19
2.15	Schichtstruktur bei der Oxidation von Eisenpartikeln in H_2 - H_2O Gemischen und Temperaturen oberhalb von 570 °C [71].	21
2.16	Veränderung der Schichtstruktur während der Reduktion von Magnetitpartikeln in H_2 - H_2O Gemischen und Temperaturen oberhalb von 570 °C.	22
2.17	Schichtstruktur bei der Oxidation von Reineisen a) und der anschließenden Reduktion b) in H_2 - H_2O Gemischen und Temperaturen oberhalb von 570 °C [71, 73].	23

2.18	Alterungseffekte bei der wiederholten Redoxzyklisierung von reinem Fe_2O_3 in H_2 - H_2O Gemischen und 800 °C [82]. a) Reines Fe_2O_3 im Ausgangszustand nach Sinterung bei 900 °C , b) Agglomeriertes Eisen nach erstmaliger Reduktion von Fe_2O_3 und c) Ausgeprägte Schichtbildung und Verdichtung nach wiederholter Redoxzyklisierung mit der Folge einer unvollständigen Reduktion	24
3.1	Modellierter Bereich der ROB mit den unterschiedlichen Bereichen in der Batterie.	25
3.2	Modellarchitektur zur Beschreibung der oxidkeramischen Batterie (ROB). . .	26
3.3	Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle mit den verschiedenen Verlusten.	27
3.4	Simulationsergebnis für die Verteilung des H_2 -Partialdrucks auf der Brenngasseite zu verschiedenen Zeiten ohne Reaktion im Speichermaterial und ohne Stromfluss.	33
3.5	Simulationsergebnis für die Verteilung a) des H_2 -Partialdrucks auf der Brenngasseite zu verschiedenen Zeitpunkten bei Reaktion im Speicher, ohne Stromfluss und b) der korrespondierenden lokalen Änderung der Eisenkonzentration durch die Reaktion. Die Abnahme der Eisenkonzentration entspricht dem Entladen des Speichermaterials und führt zu einer Erhöhung der H_2 Konzentration.	33
3.6	Simulationsergebnis für die Verteilung a) des H_2 -Partialdrucks auf der Brenngasseite zu verschiedenen Zeitpunkten bei Reaktion im Speicher und Stromfluss und b) der korrespondierenden lokalen Änderung der Eisenkonzentration durch die Reaktion.	34
3.7	Simulationsergebnis für die Verteilung a) des H_2 -Partialdrucks und b) der Eisenkonzentration für einen gegenüber Abb. 3.6 verdreifachten Diffusionskoeffizienten im Substrat.	34
3.8	Simulationsergebnis für die Verteilung des H_2 -Partialdrucks (links) und der Eisenkonzentration (rechts) für einen gegenüber Abb. 3.7 verzehnfachten Diffusionskoeffizienten im Speicher (a, b) und eine um den Faktor 10 geringere Kapazität des Speichers (c, d).	35
3.9	Simulationsergebnis für die Verteilung a) des H_2 -Partialdrucks und b) der Eisenkonzentration das Modell wie in Abb. 3.6 aber mit einer nicht vollständig abreagierten, dichten Schicht zwischen Gasraum und Speicher.	36
4.1	Einteilung der Stützoxide gemäß ihrer Wechselwirkung im Speicher und ihres qualitativen Einflusses auf die Speicheralterung basierend auf [82].	40
4.2	Phasen zwischen CaO und FeO in Abhängigkeit des O_2 -Partialdrucks bei 800 °C und bei 1 bar Gesamtdruck, gerechnet mit der GTOX Datenbank, FactSage [104]. Der für den Betrieb der ROB relevante Bereich ist hervorgehoben.	41
4.3	Darstellung der Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Materialien a) Fe_2O_3 b) 8YSZ und c) CaO	42
4.4	Abbildung des für die Synthese von CaFe_3O_5 verwendeten Ofens.	43

4.5	Schematische Darstellung der verwendeten Herstellungsverfahren a) Trockenpressen, b) Folien-guss und c) Extrusion.	45
4.6	Darstellung der am Sintervorgang beteiligten Prozesse des Materialtransports während des keramischen Brands.	47
4.7	a) Bodenplatte einer ROB mit foliengegossenen Eisenoxid-Speichern in den Nuten und b) Abfolge der Blechteile und Zellen in einem ROB-F10-Shortstack. Nicht dargestellt sind die Nickelnetze und das Glaslot, vgl. Abb. 2.8	50
4.8	Schematische Darstellung des Teststandes für Batterietests im Ofen unter stehender Atmosphäre.	51
5.1	Röntgendiffraktogramme von Mischungen aus Fe_2O_3 und CaO nach unterschiedlichen Mahldauern (0, 40, 120 h).	57
5.2	Mittels Laserdiffraktion gemessene Partikelgrößen von gemahlenen (rot) und ungemahlenen (grün) Mischungen aus CaO und Fe_2O_3 (a) vor und (b) nach der Wärmebehandlung.	58
5.3	a) Photographie von gemahlenem (oben) und ungemahlenem CaFe_3O_5 -Pulver (unten) in Al_2O_3 -Schiffchen nach der Wärmebehandlung bei 900°C für 15 h in $\text{Ar-4\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ und b) korrespondierende Diffraktogramme.	58
5.4	REM Aufnahmen der Morphologie des synthetisierten Pulvers nach Mahlen für 120 h und anschließender Wärmebehandlung in unterschiedlichen Vergrößerungen.	59
5.5	Abbildung der über verschiedene Herstellungsverfahren erzeugten Proben und Speicherelemente, a) gepresst b) extrudiert und c) foliengegossen.	60
5.6	Sinterkurven gepresster Speicherelemente auf Basis von Eisenoxid ohne Stützoxid und 8YSZ, ZrO_2 bzw. mit CaCO_3 als Stützmatrix. Die Verwendung von CaCO_3 führt zu einer Freisetzung von CO_2 und zu einer Ausbildung von CaFe_2O_4 während des Sinterns.	61
5.7	Mit Differentialkalometrie (DSC) gekoppelte Thermogravimetrie (TG) von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$. Die Heizrate für TG beträgt 1 K/min um den Temperaturbereich der Zerfallsreaktion von CaCO_3 gut eingrenzen zu können. Für die DSC wurde eine Heizrate von 10 K/min verwendet, da so Wärmeströme besser erkannt werden können.	62
5.8	Sinterkurven gepresster Speicherelemente auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ bei unterschiedlicher Endtemperatur.	62
5.9	Mikrostruktur gepresster Proben auf Basis von Fe_2O_3 bei den angegebenen Sintertemperaturen.	63
5.10	Vergleich der Mikrostruktur gepresster Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ (a, b) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ (c, d) bei den angegebenen Sintertemperaturen. 8YSZ Agglomerate sind mit Pfeilen gekennzeichnet	64
5.11	Vergleich der Mikrostruktur foliengegossener Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ (a, b) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ (c, d) bei den angegebenen Sintertemperaturen.	65
5.12	Vergleich der Mikrostruktur extrudierter Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ (a, b) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ (c, d) bei den angegebenen Sintertemperaturen.	66

5.13 Röntgendiffraktogramme der gepressten Speichermaterialien mit der Stützmatrix aus a) 8YSZ und b) ZrO_2 nach dem Sintern an Luft bei 1000 °C. . . .	67
5.14 Vergleich der Röntgendiffraktogramme für Speichermaterial mit einem stöchiometrischen, der angegebenen, theoretischen Reinphase entsprechenden Mischungsverhältnis aus Fe_2O_3 und CaCO_3 nach dem Sintern an Luft bei 900 °C.	67
5.15 Darstellung der Ausbildung der Phasen CaFe_2O_4 und $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ bei der Sinterung von Gemischen aus Fe_2O_3 und CaCO_3 an Luft zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Zersetzung von CaCO_3 findet im Temperaturbereich von 650-800 °C statt (vgl. Abb. 5.8 a).	68
5.16 Mittels Hg-Intrusion gemessene Porenverteilung für die unterschiedlichen, durch Pressen hergestellten Speichermaterialien nach dem Sintern bei a) 900 °C und b) 1000 °C an Luft.	69
5.17 Mittels Hg-Intrusion gemessene Porenverteilung für die angegebenen Zusammensetzungen nach dem Sintern bei 1000 °C an Luft in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens.	70
5.18 Mittels Hg-Intrusion gemessene Werte der Porenverteilung für a) foliengegossene und b) extrudierte Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ in Abhängigkeit der Sintertemperatur.	70
5.19 Mittels BET gemessene spezifische Oberfläche der verschiedenen Probenzusammensetzungen bei einer Sintertemperatur von 900 °C bzw. 1000 °C. . . .	71
5.20 Thermogravimetrie bei 800 °C von foliengegossenen Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ während der Reduktion in einem Gassstrom von trockenem Ar-2\%H_2 und der anschließenden Oxidation in mit 7% H_2O befeuchtetem Ar-2\%H_2	72
5.21 Thermogravimetrie bei 800 °C von foliengegossenen Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ während der zweimaligen Reduktion in trockenem Ar-2\%H_2 und der zwischenzeitlichen Oxidation in mit 7% H_2O befeuchtetem Ar-2\%H_2	73
5.22 Wasserdampfgehalt in Ar-2\%H_2 im Redoxofen während der Zyklisierung unter originalen Bedingungen und nach Umbau des Ofens unter Bedingungen, welche für die Simulation der Verhältnisse in der ROB (ROB-sim) angepasst wurden.	74
5.23 REM Bilder a) einer unter ursprünglichen Bedingungen für 11 Halbzyklen zyklisierten Probe auf Basis von gepresstem Fe_2O_3 und b) einer analog hergestellten Probe nach 11 Halbzyklen unter für die ROB angepassten Bedingungen. 75	
5.24 REM Bilder gepresster (links) und foliengegossener (rechts) Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ nach dem Sintern bei $T_S=1000$ °C (a, b), im oxidierten Zustand nach 10 Halbzyklen (c, d) und im reduzierten Zustand nach 11 Halbzyklen (e, f).	76
5.25 XRD foliengegossener Proben ($T_S=1000$ °C) auf Basis von a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ und b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ nach der Zyklisierung für 10 bzw. 11 Halbzyklen. . . .	78

5.26	REM Bilder foliengegossener Proben ($T_S=1000\text{ }^\circ\text{C}$) auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ (a, c) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ (b, d) nach der Zyklisierung für 10 bzw. 11 Halbzyklen. Für die Proben aus $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ wurde die Phasenzusammensetzung mittels EDX bestimmt: 1) CaFe_3O_5 , 2) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, 3) Fe und 4) Fe_3O_4 . 8YSZ ist in b) und d) als fein verteilte weiße Phase zu erkennen. .	79
5.27	XRD nach 10/11 bzw 40/41 Halbzyklen foliengegossener, bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gesinterter Speicher auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$	80
5.28	REM Bilder foliengegossener Proben ($T_S=1000\text{ }^\circ\text{C}$) auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ nach der Zyklisierung in oxidiertem Zustand nach (a, b) 10 bzw. 40 Halbzyklen und (c, d) reduziert nach 11 bzw. 41 Halbzyklen.	81
5.29	Zeitabhängiger Verlauf der Stromdichte und der Spannungskennlinie während des gesamten Testzeitraums der ROB F-1002-ROB153 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$) bei $800\text{ }^\circ\text{C}$	83
5.30	Repräsentative Strom-Spannungskennlinie eines ROB Stacks (ROB F-1002-ROB-153) bei Stromdichten bis $\pm 900\text{ mA/cm}^2$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$. Für $j = 0$ ist das $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ Verhältnis 1:1.	84
5.31	Lade-Entladezyklen der Batterie ROB152 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Stromdichten. Bei 150 mA/cm^2 beträgt die Dauer eines Halbzyklus für Laden und Entladen jeweils ca. 48 Minuten	85
5.32	Zyklus 50-70 der 260 automatischen Lade-Entlade Zyklen der ROB 153 bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Stromdichte von 150 mA/cm^2 . Die Skalierung der y-Achse weicht zu der aus Abb. 5.31 ab.	86
5.33	Vergleich des Spannungsverlaufs während zwei aufeinander folgender ROB Zyklen für a) ROB152 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) und b) ROB153 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$). .	86
5.34	Aus 36 Einzelbildern (Lasermikroskop) zusammengesetztes Bild eines Querschliffs der Batterie F1002-ROB-148 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$) nach dem Betrieb für 200 Zyklen.	87
5.35	REM Aufnahmen foliengegossener Speicherelemente auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$, entnommen an unterschiedlichen Stellen der ROB 153 nach 260 Zyklen. Die Abkühlung der ROB erfolgt im geladenen (reduzierten) Zustand unter Schutzatmosphäre	88
5.36	Lasermikroskopie Aufnahmen foliengegossener Speicherelemente, entnommen an unterschiedlichen Stellen der ROB 152 nach 20 manuellen Zyklen. Die Speicher liegen im oxidierten Zustand vor	89
5.37	REM Aufnahmen einer Bruchfläche eines foliengegossenen Speicherelements, entnommen direkt unterhalb der Zellmitte einer der Zellen der ROB 152 in unterschiedlichen Vergrößerungen.	89
5.38	Gefittete Mößbauer Spektren von CaFe_3O_5 aufgenommen in Argon. a) in synthetisiertem Zustand bei $25\text{ }^\circ\text{C}$, b) bei $770\text{ }^\circ\text{C}$, c) bei $770\text{ }^\circ\text{C}$ nach Reduktion in Ar-4\%H_2 für 8h und d) nach Reduktion in Ar-4\%H_2 für 8h und Abkühlung auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ [129].	91

5.39	Verlauf der relativen Massenänderung einer foliengegossenen und bei 900 °C gesinterten Probe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) während der thermogravimetrischen Messung bei 800 °C in a) Ar-2\%H_2 (Reduktion) und b) $\text{Ar-2\%H}_2\text{-7\%H}_2\text{O}$ (Oxidation) für die angegebene Dauer der Reaktion. Das plötzliche Abflachen der Kurven in a) korreliert mit dem Abschalten des Gasstroms.	93
5.40	Verlauf der relativen Massenänderung eines synthetisierten CaFe_3O_5 -Pulvers während der mit Differenzthermoanalyse (DTA) gekoppelten Thermogravimetrie bei 800 °C in Ar-4H_2 . 1) und 2) bezeichnen endotherme Phasenumwandlungen	94
5.41	Röntgendiffraktogramme a) der reduzierten Proben nach der angegebenen Reduktionsdauer und b) der Proben nach Reduktion für 480 min und anschließender Oxidation für unterschiedliche Haltezeiten.	95
5.42	Original und eingefärbte Schliffbilder (REM) der Probe TG-1 nach isothermer Reduktion in Ar-2\%H_2 für 60 min. Blau (b) sind Poren bzw. Einbettmasse und Grün (c) ist metallisches Eisen. Bei den hellgrauen Bereichen handelt es sich um die oxidischen Phasen der Probe, welche aus CaFe_3O_5 und $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ bestehen.	96
5.43	Original und eingefärbte Schliffbilder (REM) einer Probe (TG-10) nach isothermer Reduktion bei 800 °C in Ar-2\%H_2 für 480 min und anschließender Oxidation in $\text{Ar-2\%H}_2\text{-7\%H}_2\text{O}$ für 270 min. Blau dargestellt (b) sind Poren, Grün (c) ist vermutlich CaFe_3O_5 mit einem grauen Saum einer weiteren oxidischen Phase, wahrscheinlich Fe_3O_4	97
5.44	REM Aufnahmen (a) der Mikrostruktur von foliengegossenem $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ in gesintertem, reduziertem und re-oxidiertem Zustand und b) schematische Darstellung der mikrostrukturellen Veränderungen der Partikel während der wiederholten Zyklierung dieses Speichermaterials.	99
6.1	Qualitativer Vergleich der Wirkungsgrade und der Selbstentladung der oxidkeramischen Batterie und anderer gängiger Energiespeichersysteme (vgl. Abb. 2.2 und Abb. 2.3) nach Daten aus [11, 12, 18–21, 23].	102
A.1	Entnahmeposition und unterschiedliches Verhalten der Speicherelemente in den verschiedenen ROBs	125
A.2	Technische Zeichnung des Interkonnektors der ROB	126

Tabellenverzeichnis

2.1	Materialkombinationen wichtiger Batterietypen [12, 18–21]. Die Bezeichnungen Kathode und Anode beziehen sich auf den Entladebetrieb	5
2.2	Eigenschaften der verschiedenen Batterietechnologien [12, 18–23].	5
2.3	Ionische Leitfähigkeiten der wichtigsten Elektrolytwerkstoffe [S/cm] nach [30], Die Abweichung δ von der Stöchiometrie entspricht Leerstellen auf den Sauerstoffgitterplätzen	10
2.4	Diffusionskoeffizienten von Eisen und Sauerstoff in Eisen und den Eisenoxiden	20
2.5	Daten der Elementarzellen von Eisen und Eisenoxid bei 298 K [71]	20
2.6	Theoretische Speicherkapazität für O^{2-} -Ionen für ausgewählte Oxide.	23
3.1	Übersicht der Modellparameter.	32
4.1	Eigenschaften der verwendeten Ausgangsmaterialien.	42
5.1	Aus den Messungen gefittete Spektralparameter: Isomer Shift (δ), Quadrupol Splitting (ΔE_Q), Linienbreite (Γ), alle in [mm/s], Hyperfein Magnetfeld (B_{hf}) in [T], Die relative Fläche (A) in [%] und die magnetische Relaxationsfrequenz ν in [MHz] des Materials in den angegebenen Zuständen in Argon.	92
5.2	Isotherme Thermogravimetrie - Untersuchungen bei 800°C an foliengegossenen, gesinterten (1000 °C, 3h, Luft) und wärmebehandelten Proben (900°C, 6h in Ar-4H ₂ -9H ₂ O, $p_{O_2} \approx 10^{-18}$ bar).	93
A.1	Übersicht der durchgeführten ROB Tests mit foliengegossenen (FG) oder extrudierten (extr.) Speicherelementen	127
A.2	Rezept für foliengegossene Speicher auf Basis von Fe ₂ O ₃ + CaCO ₃ (CaFe ₃ O ₅) mit einem Feststoffanteil von 30 % und einem azeotropen Gemisch aus Ethanol und Methylethylketon (MEK), adaptiert vom Rezept für Anodensubstrate entwickelt von Ralf Kauert und Wolfgang Schafbauer [116].	127
A.3	Rezept für extrudierte Speicher auf Basis von Fe ₂ O ₃ + CaCO ₃ (CaFe ₃ O ₅), entwickelt von Peter Orzessek	128
A.4	Erläuterung zum Zelltyp, Alle Zellen haben als Substrat und Anode einen Cermet aus Ni und 8YSZ und als Elektrolyt 8YSZ. Diese unterscheiden sich jedoch in der Herstellungsvariante: Warmpressen (WP), Vakuumschlickerguß (VSG), Foliengießen (FG), Siebdruck (SD) und Sputtern (SP)	128

1 Einleitung und Zielsetzung

Die rasant zunehmende Nutzung sogenannter Erneuerbarer Energien (EE) wie etwa der Wind- und Solarenergie stellt eine große Herausforderung für die Elektrizitätsnetze der Zukunft dar [1]. Dies ist insbesondere deshalb der Fall, weil die Netzbetreiber gesetzlich dazu verpflichtet sind, das gesamte durch EE bereitgestellte, volatile Stromangebot unverzüglich und vorrangig abzunehmen, zu übertragen und zu verteilen [2]. Wegen der dadurch möglichen starken Schwankungen des Stromangebots kann es zu einer Destabilisierung der Elektrizitätsnetze kommen. Daher ist ein entsprechender Netzausbau nötig. Aber auch der intelligenten Lastverschiebung (demand side management) und dem Einsatz von Energiespeichern kommen große Bedeutung zu, da diese dazu beitragen, die Stabilität und die Flexibilität des Netzes zu verbessern [1–4].

Energiespeicher dienen der zeitlichen Entkopplung der Produktion und der Nutzung von Elektrizität. Somit ermöglichen sie die Integration volatiler Einspeiser ins Stromnetz und können zudem Systemdienstleistungen wie die Bereitstellung von Regelleistung für die Frequenz- und Spannungssicherung übernehmen.

Derzeit sind vor allem die technisch ausgereiften Pumpspeicherwerke (PSW) wirtschaftlich einsetzbar. Aufgrund fehlender geografischer Gegebenheiten, Naturschutzauflagen oder mangelnder gesellschaftlicher Akzeptanz ist der weitere Zubau an PSW jedoch begrenzt [5]. In deutlich kleinerem Umfang und Maßstab können auch elektrochemische Speichersysteme wie Batterien und Elektrolyseur/Brennstoffzellensysteme für die Erfüllung von Netzdienstleistungen in Frage kommen [6–8]. Diese sind weitestgehend unabhängig vom Standort und unterliegen zumeist nicht den gleichen Einschränkungen wie der Netzausbau oder die Errichtung von Pumpspeichern.

Während die Kombination aus Elektrolyseuren und Brennstoffzellen prinzipiell auch für eine langfristige (Wochen und Monate) Speicherung von Energie verwendbar ist, ist das derzeitige Haupteinsatzgebiet für stationäre Batterien die Bereitstellung und Vorhaltung von Regelleistung für die Frequenzsicherung, also die kurzfristige Stabilisierung des Netzes [9]. Die hierfür eingesetzten Batterietypen sind Blei-Säure Batterien, Natrium-Schwefel Batterien, Lithium-Ionen Batterien und Redoxflowbatterien in einem Leistungsbereich von mehreren hundert kW bis zu wenigen MW und Nennkapazitäten bis zu einigen MWh [10–13].

Um die elektrochemischen Speicher für den netzgebundenen Einsatz attraktiver werden zu lassen, müssen die spezifischen Kosten weiter gesenkt und die Kapazität sowie die Zuverlässigkeit dieser Speicher gesteigert werden [14, 15]. Daher existieren in Deutschland mehrere Forschungsprojekte und Förderinitiativen, um existierende Speichertechnologie zu verbessern, aber auch um neuartige Technologien zu erforschen [16].

Ein wichtiges Projekt in diesem Themenkreis ist das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Projekt *Elektrochemische Metall-Metalloxid Hochtemperaturspeicher für zentrale und dezentrale stationäre Anwendungen (MeMO)*. Darin liegt der Fokus auf der Entwicklung und Erforschung einer neuartigen stationären Batterie. Diese

sogenannte oxidkeramische Batterie (Rechargeable Oxide Batterie, ROB) besteht aus einer regenerativen Brennstoffzelle und einem auf Eisenoxid basierendem Speichermaterial. Letzteres zeichnet sich durch eine potentiell hohe Speicherkapazität und, wegen der Verwendung einfach verfügbarer Rohstoffe, durch geringe Kosten aus [17]. Ähnlich wie bei den sogenannten Redoxflowbatterien ist ein weiterer Vorteil der Batterie die Möglichkeit zur unabhängigen Auslegung von Kapazität und Leistung. Nachteilig wirkt sich die hohe nötige Betriebstemperatur von etwa 700-800°C und die derzeit noch auftretende verhältnismäßig schnelle Alterung des Speichermaterials aus.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wird untersucht, wie die Alterungseffekte im Speichermaterial verringert und die Leistungsfähigkeit der oxidkeramischen Batterie (ROB) verbessert werden können. Dabei stehen zuerst die optimale chemische Zusammensetzung des Speichermaterials und dessen reproduzierbare Herstellung im Fokus der Arbeit. In einem weiteren Schritt wird deren Einfluss auf die Mikrostruktur, die Leistungsfähigkeit und das Alterungsverhalten der Speicher detailliert untersucht. Die Speicher werden ex-situ im Redoxofen und in-situ in der Batterie miteinander verglichen. Dadurch werden die wichtigsten Einflussgrößen auf das Speicherverhalten identifiziert und die wesentlichen Mechanismen, die zur Alterung beitragen, ermittelt.

1.1 Aufbau der Arbeit

Ausgehend von einer Einteilung existierender elektrochemischer Speichersysteme erfolgt in Kapitel 2 die Beschreibung der grundlegenden Funktionsweise und des Stands der Technik der ROB. Als wesentliches Bauteil in der ROB wird auch die regenerative, planare, oxidkeramische Brennstoffzelle (rSOC) näher erläutert. Der Fokus liegt jedoch insbesondere auf den in der ROB verwendeten oxidischen Speichermaterialien.

In Kapitel 3 wird ein mathematisches Modell des Batterieverhaltens vorgestellt, in dem die Diffusions- und Stoffwandlungsprozesse im Speicher berücksichtigt sind. Die Modellierung hat zum Ziel, wichtige Einflussparameter auf das Batterieverhalten zu identifizieren und zu visualisieren.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Materialien und den Methoden der Synthese, Herstellung und Charakterisierung der Speicher. Zudem wird die Vorgehensweise bei den Messungen zur Speicheralterung sowie des Betriebs der Batterie erläutert.

Kapitel 5 befasst sich mit der Darstellung und der Analyse der experimentell ermittelten Ergebnisse im Bezug auf die Eigenschaften der Speicher. Dabei steht die Porosität und die Mikrostruktur sowie das davon abhängige Alterungsverhalten (ex-situ, in-situ) im Vordergrund. Zudem erfolgt eine Auswertung der während der Batterietests erhobenen elektrochemischen Daten.

Abschließend erfährt die oxidkeramischen Batterie in Kapitel 6 eine Bewertung unter technologischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten und Kapitel 7 fasst die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit zusammen.

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die wichtigsten elektrochemischen Speichertechnologien gegeben. Hierbei werden Batterien und Brennstoffzellen separat behandelt. Ausgehend von einer detaillierteren Beschreibung der oxidkeramischen Brennstoffzelle werden im Anschluss die Funktionsweise und die Besonderheiten der oxidkeramischen Batterie (Rechargeable oxide battery, ROB) erläutert. Es folgt eine Beschreibung des zum Prinzip der ROB artverwandten Steam-iron Prozesses sowie einer Einführung in die Vorgänge bei der Oxidation und der Reduktion von Eisen. Daraus werden am Ende des Kapitels die wesentlichen Entwicklungsziele für das Speichermaterial der ROB abgeleitet.

2.1 Elektrochemische Energiespeicher

Elektrochemische Energiespeicher lassen sich dadurch unterscheiden, ob die eigentliche Speicherung der Energie intern oder extern stattfindet. In Abb. 2.1 ist diese Unterteilung dargestellt.

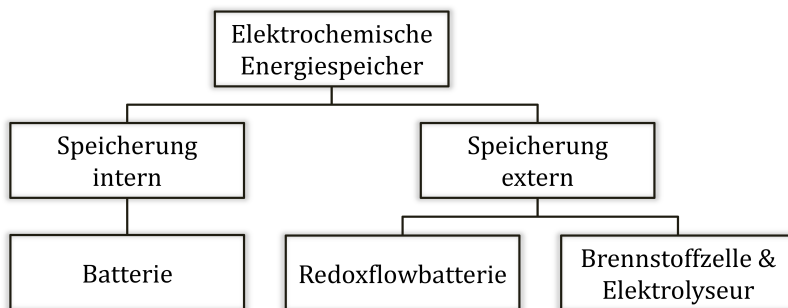


Abbildung 2.1: Einteilung elektrochemischer Energiespeicher.

In üblichen Batterien ist das Speichermaterial Bestandteil der Elektroden. Somit findet eine interne Speicherung statt, wodurch Leistung und Kapazität nur in geringem Umfang unabhängig voneinander dimensionierbar sind. Bei Redoxflowbatterien und bei einer Kombination aus Brennstoffzelle und Elektrolyseur (regenerative Brennstoffzelle) wird Energie chemisch in einem Speichermedium (z. B. in H_2) und somit extern gespeichert. Somit können Leistung und Kapazität unabhängig voneinander ausgelegt werden. Die Leistung hängt von der aktiven Oberfläche der Elektroden und die Kapazität von der Größe des Tanks bzw. der Masse des Speichermediums ab. Allerdings muss das Speichermedium der Leistungseinheit kontinuierlich zugeführt und abtransportiert werden, was in der Regel zu Wirkungsgradverlusten führt.

Die generellen Anforderungen an jegliche Art von Energiespeicherung sind nachfolgend aufgelistet.

- hoher Wirkungsgrad
- hohe Kapazität
- hohe erreichbare Anzahl an Lade- und Entladezyklen
- geringe Alterung
- lange Lebensdauer
- geringe Kosten
- geringe Selbstentladung
- kurze Ansprechzeit
- Skalierbarkeit
- geringer Wartungsaufwand
- geringe Toxizität
- einfache Bestimmung des Ladezustands

Die geplante Verwendung des Energiespeichers entscheidet über die Priorisierung der einzelnen Aspekte. Beispielsweise ist für einen wirtschaftlichen Betrieb der Wirkungsgrad von Langzeitspeichern weniger wichtig als für Kurzzeitspeicher, dafür nehmen im Langzeitbetrieb die Kapazität und eine geringe Selbstentladung eine wichtigere Rolle ein. Einige Faktoren bedingen sich auch gegenseitig. Die Forderung nach geringen Kosten geht einher mit der Forderung nach einer hohen Lebensdauer, einer hohen Zyklenzahl und einem geringem Wartungsbedarf. Häufig erfolgt die Entscheidung, welche Technologie in Frage kommt, anhand der Nennleistung und der für die Anwendung erforderlichen Zyklendauer (vgl. Abb. 2.2).

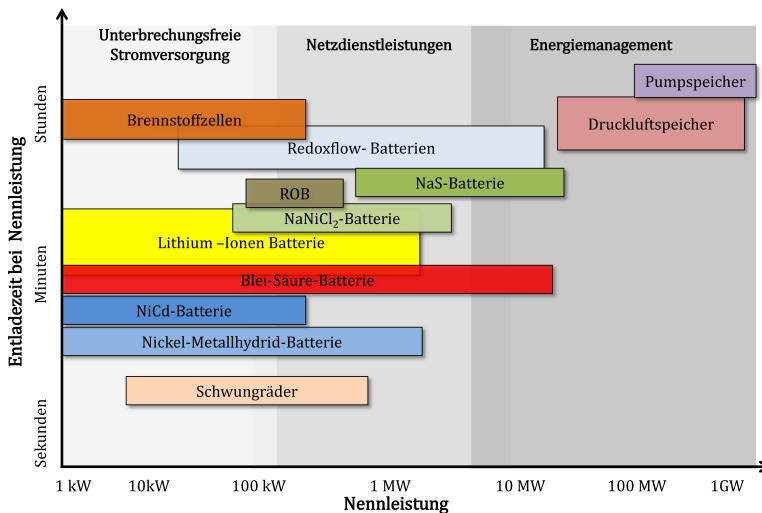


Abbildung 2.2: Zuordnung der elektrochemischen Energiespeicher hinsichtlich der Nennleistung und des bevorzugten Einsatzgebiets im Vergleich zu den gängigen mechanischen Energiespeichern nach [11].

2.1.1 Batterien

Der Begriff Batterie, wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, bezieht sich ausschließlich auf Sekundärbatterien (Akkumulatoren). Nicht wiederaufladbare Primärbatterien werden nicht berücksichtigt. Die derzeit wichtigsten Batterie-Technologien sind die Lithium-Ionen-, die Blei-Säure-, die Natrium-Schwefel- und die Nickelmetallhydridbatterie. Hinzu kommen Redoxflowbatterien basierend auf Vanadium (VRB), Zink-Brom oder Eisen-Chrom. In Tab. 2.1 ist die Zellchemie der unterschiedlichen Technologien zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Materialkombinationen wichtiger Batterietypen [12, 18–21]. Die Bezeichnungen Kathode und Anode beziehen sich auf den Entladebetrieb

Batterietyp	Kathode	Elektrolyt	Anode
Blei-Säure	PbO ₂ /PbSO ₄	H ₂ SO ₄	Pb/PbSO ₄
Lithium-Ionen	Li _{1-x} MeO ₂ /LiMeO ₂	LiPF ₆ in PC	Li _x C ₆ /C
Redoxflow (VRB)	VO ₂ ⁺ /VO ²⁺ aq.	H ₂ SO ₄	V ₃ ⁺ /V ₂ ⁺ aq.
Nickelcadmium	NiOOH/Ni(OH) ₂	KOH	Cd/Cd ₂ ⁺
Nickelmetallhydrid	NiOOH/Ni(OH) ₂	KOH	Legierung aus Seltenen Erden
Natrium-Schwefel	xS/S _x ²⁻	β-Al ₂ O ₃	Na/Na ⁺

Insbesondere für Redoxflow und Lithium-Ionen Batterien existieren verschiedene Zellchemien mit viele unterschiedlichen, bereits kommerzialisierten Zusammensetzungen der Elektroden. Diese sind in [12, 22] für Redoxflow-Batterien und in [21, 23] für Lithium-Ionen-Batterien näher beschrieben.

Je nach Zelltyp und Materialkombination ist der Wirkungsgrad, die Spannungslage pro Zelle und die Energiedichte unterschiedlich (vgl. Tab. 2.2). In der Tabelle ist der Lade-Entlade Wirkungsgrad angegeben (round trip efficiency). Dieser setzt die während des Entladens freigesetzte Energie zu der für den Ladevorgang benötigten Energie ins Verhältnis. Das Ruhepotential der Zelle entscheidet darüber, wieviele Zellen in Reihe geschaltet werden müssen, um ein bestimmtes Spannungsniveau zu erreichen (z. B. 24 V). Schließlich gibt die Energiedichte Auskunft über die erzielbare Kapazität einer Batterie bei definierter Masse.

Tabelle 2.2: Eigenschaften der verschiedenen Batterietechnologien [12, 18–23].

Batterietyp	Wirkungsgrad [-]	Ruhepotential pro Zelle [V]	Energiedichte [Wh/kg]
Blei-Säure	0.7-0.84	2	20-40
Lithium-Ionen	0.85-0.95	3-4.2	80-150
Redoxflow (VRB)	0.6-0.8	1.26	15-20
Nickelcadmium	0.65-0.8	1.2	20-40
Nickelmetallhydrid	0.65-0.85	1.2-1.3	35-70
Natrium-Schwefel	0.75-0.83	2	100-116

Die aufgeführten Batterien zeichnen sich durch einen hohen Wirkungsgrad von ca. 70 % für NiCd bis hin zu mehr als 95 % für Lithium-Ionen Batterien aus. Generell verfügen Batterien über eine verhältnismäßig hohe mögliche Leistungsdichte bis zu 3000 W/kg, bei einer zumeist sehr geringen Energiedichte. Eine qualitative Übersicht der unterschiedlichen Batterien findet sich in Abb. 2.3.

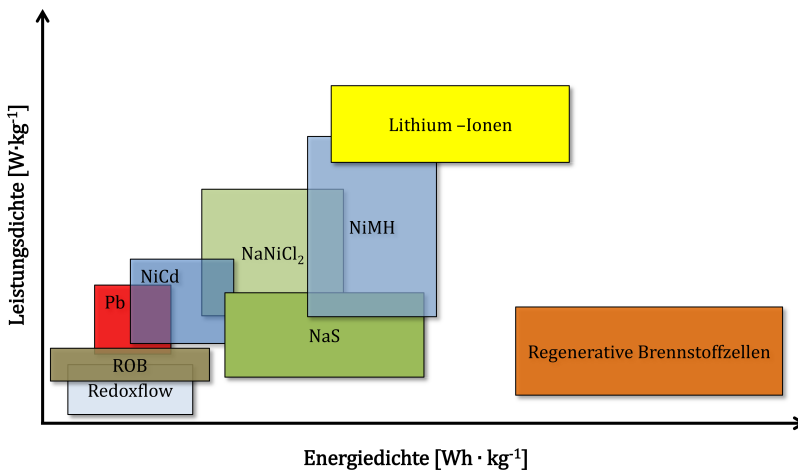


Abbildung 2.3: Qualitative Einordnung der wichtigsten elektrochemischen Energiespeicher nach der gravimetrischen Leistungs- und Energiedichte nach [11].

Ist eine höhere Energiedichte gefordert, kommt die regenerative Brennstoffzelle - eine Kombination aus Brennstoff- und Elektrolysezelle - als Energiespeicher in Frage. Durch die hohe gravimetrische Energiedichte des verwendeten Brennstoffs H_2 übertrifft die mögliche Energiedichte dieser Systeme die der Batterien um ein Vielfaches.

2.1.2 Brennstoffzellen

Im Gegensatz zu Batterien, bei denen die chemische Energie in den Elektroden gespeichert ist, wird bei Brennstoffzellen ein Brennstoff kontinuierlich von außen zugeführt. Die chemische Energie des Brennstoffs wird durch die Zelle direkt in elektrische Energie umgewandelt. Im Vergleich zu Wärmekraftmaschinen entfällt die Wandlung der chemischen Energie in thermische, mechanische und schließlich elektrische Energie. Dadurch können hohe elektrische Wirkungsgrade von bis zu 60 % erzielt werden [24]. Brennstoffzellen zeichnen sich zudem durch geringe Schadstoff- und Schallemissionen und ein sehr gutes Teillastverhalten aus. Dadurch können sie in vielen Anwendungen die Wärmekraftmaschinen (z.B. Verbrennungsmotor oder Dieselgenerator) ersetzen oder ergänzen. Oftmals nachteilig sind derzeit noch die hohen Kosten und die fehlende Infrastruktur (z. B. Wasserstofftankstellen). Für die Anwendung als Strom- und Wärmelieferant in mobilen und stationären Anwendungen sind unterschiedliche Brennstoffzellen entwickelt worden. In Abbildung 2.4 findet sich eine Übersicht dieser Zellen.

Die dargestellten Brennstoffzellen unterscheiden sich in der Betriebstemperatur, in den verwendeten Brennstoffen und in der Wahl der Materialien für die Elektroden und den Elektrolyten. Insbesondere bei den Niedertemperatursystemen bestehen hohe Anforderungen an die Gasreinheit, weil Kohlenstoffmonoxid und Schwefelverbindungen die verwendeten Platin-Katalysatoren schädigen können. Als Brenngas verwenden Brennstoffzellen Wasserstoff bzw. Methanol (DMFC). Die Hochtemperatursysteme (MCFC, SOFC) können außerdem reform-

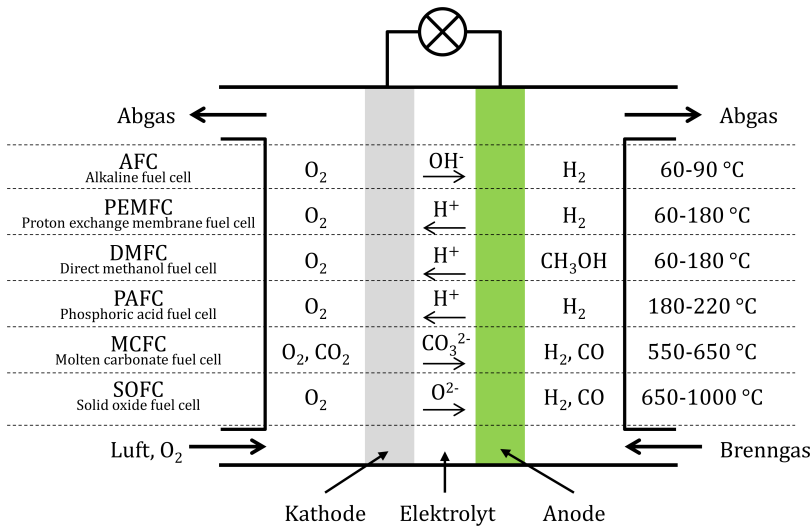


Abbildung 2.4: Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellenkonzepte nach [20].

mierte Kohlenwasserstoffe (Methan, Propan) und Kohlenstoffmonoxid als Brenngas verwenden. Zudem haben diese Brennstoffzellen den Vorteil, dass Nickel anstelle von Platin als Katalysator für die Oxidation von H_2 verwendet werden kann.

2.2 Die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

Die oxidkeramische Brennstoffzelle (engl. Solid oxide fuel cell, SOFC) ist die Brennstoffzelle mit der höchsten Betriebstemperatur. Üblicherweise wird die SOFC zwischen 700 °C - 1000 °C betrieben. Diese hohen Temperaturen sind wegen der thermisch aktivierten, ionischen Leitfähigkeit des keramischen Elektrolyten nötig. Gleichzeitig ermöglichen sie den Betrieb der Zelle mit Brenngas (H_2 , CO , CH_4) mit geringeren Anforderungen an die Gasreinheit als Niedertemperatursysteme. Durch eine optimale Betriebsführung, die Nutzung der Abwärme und Kraft-Wärme-Kopplung können mit der SOFC Gesamtwirkungsgrade bis zu 85 % erzielt werden [24].

Eine einzelne Zelle verfügt über eine Leerlaufspannung von ca. einem Volt bei 800 °C . Für eine größere Spannung werden mehrere Zellen in Reihe geschaltet. Dazu wird die Zelle und weitere Komponenten in Wiederholeinheiten gebündelt, die dann zu einem sogenannten Stack aufeinandergestapelt werden können. Der generelle Aufbau einer planaren, anodengestützten SOFC ist in Abb. 2.5 dargestellt. Durch die Verwendung der Brenngaselektrode (Anode) als mechanisch tragender Schicht kann in diesem Konzept die Elektrolytdicke im Vergleich zu elektrolytgestützten Zellen um den Faktor 100 reduziert werden. Dadurch ist eine Absenkung der Betriebstemperatur auf 600 °C - 700 °C möglich.

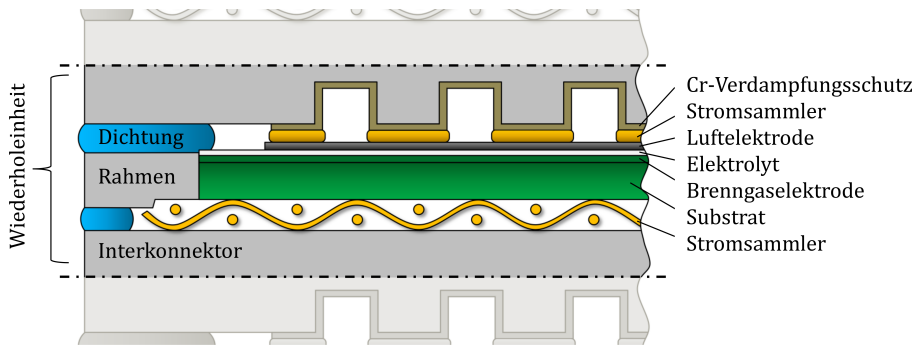


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus einer anodengestützten SOFC.

2.2.1 Komponenten

Die eigentliche Zelle besteht aus den zwei Elektroden und dem Elektrolyten, welche die elektrochemischen Aufgaben übernehmen. Hinzu kommt das Substrat, welches für die mechanische Stabilität sorgt. Die Zelle ist mit dem Zellrahmen verbunden. Für den elektrischen Kontakt zu dem Interkonnektor sorgen auf beiden Elektroden zusätzliche Stromsammelerschichten. Mittels Glaslot ist die Zelle und der Zellrahmen mit dem Interkonnektor verbunden. Neben dem elektrisch isolierenden Verbund übernimmt das Glaslot auch die Gasdichtung gegen die Umgebung. An die einzelnen Komponenten der SOFC werden unterschiedliche Anforderungen gestellt, die nachfolgend diskutiert werden.

Kathode

Eine gute Übersicht zu dem Thema der Kathodenwerkstoffe findet sich bei [25–28]. Gemäß [28] bestehen folgende Anforderungen an das Kathodenmaterial:

- eine hohe elektronische Leitfähigkeit,
- eine hohe ionische Leitfähigkeit,
- eine hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion,
- thermische und chemische Kompatibilität mit dem Elektrolyten und dem Interkonnektorwerkstoff,
- chemische Stabilität unter Herstellungs- und Betriebsbedingungen und
- geringe Kosten.

Diese Anforderungen werden vor allem durch Mischoxide der Zusammensetzung ABO_3 (sog. Perowskite) erfüllt, wobei A zumeist für eine Mischung aus Elementen der Seltenerd- und Erdalkalimetalle (z.B. La, Pr, Ca, Sr und Ba) und B für eine Mischung von Übergangsmetallen (z.B. Co, Fe, Mn, Ni) steht [29]. Zusätzlich zu den Anforderungen an das Material

besteht die Forderung nach vielen Dreiphasengrenzen, also Stellen, an denen Elektronen, Sauerstoffionen und die Gasphase zusammentreffen.

Konstruktiv lässt sich dies durch möglichst kleine Partikel erreichen. Allerdings muss auch eine große Porosität vorhanden sein, damit der Gastransport stattfinden kann. Diese beiden gegensätzlichen Anforderungen können durch den Einsatz von stufenweise gradierten Kathoden, deren Porosität vom Elektrolyten weg zunimmt, berücksichtigt werden. Weiterhin kann die Anzahl der Dreiphasengrenzen durch die Materialzusammensetzung beeinflusst werden. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.6 dargestellt.

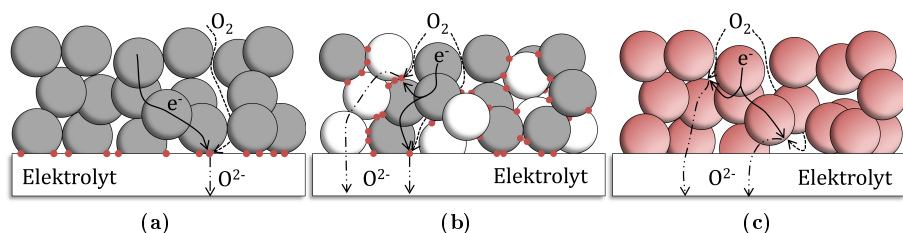


Abbildung 2.6: Ort und Anzahl der Dreiphasenpunkte bzw. -grenzen (rot) sowie Leitungspfade in Elektroden mit a) reiner elektronischer Leitfähigkeit, b) in Mischelektroden und c) in gemischt leitenden Elektroden.

Lanthan-Strontium-Manganit (LSM, $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$) verfügt über eine elektronische, nicht aber über eine ionische Leitfähigkeit. Dadurch ist die Dreiphasengrenze auf die direkte Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt beschränkt (vgl. Abb. 2.6 a). Durch Mischen eines elektronisch leitfähigen Kathodenwerkstoffs (z. B. LSM) und eines ionisch leitenden Elektrolytmaterials (z.B. 8YSZ, mit acht Gewichtsprozent Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 , $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$) kann die Dreiphasengrenze auf das Volumen der Kathode erweitert, also die Anzahl der aktiven Reaktionsorte stark erhöht werden (vgl. Abb. 2.6 b). In mischleitenden Materialien wie Lanthan-Strontium-Cobaltferrit (LSCF, $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$), die sowohl eine ionische als auch elektronische Leitfähigkeit aufweisen, dient die gesamte Oberfläche als aktiver Bereich (vgl. Abb. 2.6 c). Dadurch kann die Reaktionsrate deutlich erhöht werden, sodass diese Kathoden insbesondere für hohe Leistungsdichten und niedrige Temperaturen ($<700^\circ\text{C}$) geeignet sind.

Allerdings ist bei Verwendung von LSCF und gleichzeitiger Nutzung von Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (8YSZ) als Elektrolyt eine weitere Zwischenschicht aus Cer-Gadolinium Oxid (CGO, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) nötig, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von LSCF deutlich von dem des Elektrolyten abweicht. Außerdem reagiert LSCF ohne eine Zwischenschicht mit dem Elektrolyten (Bildung SrZrO_3 und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), wodurch die an der Stelle wichtige ionische Leitfähigkeit stark herabgesetzt wird.

Anode

An die Anode werden Anforderungen gestellt, die ähnlich zu denen der Kathode sind. Statt einer ausreichenden Stabilität und Leistungsfähigkeit in oxidierenden Bedingungen muss die Anode reduzierenden Bedingungen standhalten und eine katalytische Aktivität für die

Oxidation von Wasserstoff aufweisen. In der realen Anwendung ist außerdem eine gewisse Reoxidationsstabilität nötig, um einen eventuellen Eintritt von Luft verkraften zu können.

Auch an der Anode kann die Reaktion nur an den Dreiphasengrenzen ablaufen. Die Anode besteht in den meisten Fällen aus einem Nickel-8YSZ Cermet, ist also eine Misch-elektrode, in der Nickel für die katalytische Wirkung und die elektronische Leitung zuständig ist und 8YSZ die ionische Leitung übernimmt (vgl. Abb. 2.6 b) [30, 31]. Das Material ist unter den reduzierenden Bedingungen der Brennstoffatmosphäre stabil, elektronisch sehr gut leitfähig und katalytisch aktiv.

Jülicher SOFCs sind anodengestützt, das heißt, die mechanisch tragende Schicht, das Substrat, besteht aus dem Anodenmaterial. Das Substrat hat als zusätzliche Aufgabe, den Gastransport zu gewährleisten und die elektrische Kontaktierung zum Interkonnektor bzw. zum Stromsammler sicherzustellen.

Elektrolyt

Die Anforderungen an den Elektrolyten sind im Wesentlichen eine sehr gute ionische und eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger hoher Gasdichtigkeit und chemischer Stabilität sowohl unter oxidierenden als auch reduzierenden Bedingungen. Außerdem sollte der Elektrolyt keine Reaktionen mit den Werkstoffen der Kathode oder der Anode eingehen.

Diese Bedingungen erfüllt insbesondere Zirkoniumoxid, welches in der Regel mit Anteilen an Yttriumoxid (Y_2O_3 , YSZ) oder Scandiumoxid (Sc_2O_3 , ScSZ) dotiert wird. Wegen der unterschiedlichen Wertigkeit der Yttrium- bzw. Scandium-Ionen (Y^{3+} , Sc^{3+}) im Vergleich zu Zirkonium-Ionen (Zr^{4+}) kommt es zur Ausbildung von O^{2-} -Leerstellen, welche für die gute ionische Leitfähigkeit verantwortlich sind. Mit ScSZ können deutlich bessere ionische Leitfähigkeiten als mit YSZ erreicht werden (vgl. Tab. 2.3). Bei anodengestützten Zellen führt dies wegen der geringen Dicke des Elektrolyten jedoch nicht zu einer deutlichen Verbesserung der Leistungsfähigkeit. Wegen des geringeren Preises und der besseren Verfügbarkeit von Yttriumoxid wird weiterhin überwiegend YSZ als Elektrolytwerkstoff verwendet [30].

Tabelle 2.3: Ionische Leitfähigkeiten der wichtigsten Elektrolytwerkstoffe [S/cm] nach [30], Die Abweichung δ von der Stöchiometrie entspricht Leerstellen auf den Sauerstoffgitterplätzen

Material	Leitfähigkeit bei 800° C	Leitfähigkeit bei 600 °C
8YSZ ($\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$)	$5 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$
10ScSZ ($\text{Zr}_{0.81}\text{Sc}_{0.19}\text{O}_{2-\delta}$)	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
CGO ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$)	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
LSGM ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$

Neben den zirkoniumbasierten Elektrolyten existieren mit Gadolinium dotiertem Cer-oxid (CGO) und Lanthan-Strontium-Gallium-Magnesiumoxid (LSGM) Materialien mit sehr guten Leitfähigkeiten bei niedriger Temperatur (600 °C). Verglichen mit YSZ sind diese Materialien teuer, und im Fall von LSGM ist wegen Reaktionen mit Nickel eine zusätzliche Diffusionsbarriereschicht notwendig. Weiterhin weisen sowohl LSGM als auch CGO bei

Temperaturen oberhalb von 600 °C eine zu hohe elektronische Leitfähigkeit für die Anwendung als Elektrolyt auf. Dadurch kommt es zur Ausbildung elektronischer Leitungspfade durch den Elektrolyten, was zu einem niedrigerem Wirkungsgrad führt.

Stromsammler

Der Stromsammlerschicht kommt die Aufgabe zu, die Elektronen aus den Elektroden in den Interkonnektor weiterzuleiten. Sie müssen daher eine hohe elektronische Leitfähigkeit und eine gute chemische Kompatibilität zu den sie umgebenden Materialien aufweisen.

Anodenseitig kommt üblicherweise ein Nickelnetz zum Einsatz, wodurch auf Gaskanäle in den Interkonnektorplatten verzichtet werden kann, da bereits durch das Netz eine ausreichend große Strömungsfläche für das Brenngas vorliegt. Kathodenseitig wird im Jülicher Stackdesign eine elektronisch leitende Schicht aus einem weiteren Perowskit (z. B. LCC-10, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{3.6}$) verwendet. Diese übernimmt gleichzeitig die Funktion einer Schutzschicht, welche dazu dient, Chromverdampfung aus dem Interkonnektor zu reduzieren.

Interkonnektor

Die Interkonnektoren in der SOFC bestehen aus einem elektrisch leitfähigen, chemisch sowohl unter oxidierenden als auch reduzierenden Bedingungen stabilem Material. Bei älteren SOFC und höheren Betriebstemperaturen (>800 °C) kam vielfach das keramische Material Lanthanchromit (LaCrO_3) zum Einsatz. Durch die Verringerung der Betriebstemperatur bestehen heutige Interkonnektoren aus hochlegierten ferritischen FeCr-Stählen (z. B. Crofer22 APU, Crofer22 H, Plansee ITM), die wegen ihrer guten Leitfähigkeit, der geringeren Kosten und der einfacheren Verarbeitung Vorteile gegenüber keramischen Interkonnektoren bringen.

Aktuelle Forschungsschwerpunkte sind hierbei ein verbessertes Korrosionsverhalten dieser Chromoxid bildenden Stähle und die Vermeidung des Abdampfens flüchtiger Chromhydroxide aus dem Stahl, was zu Degradation der Kathode führen kann [32]. Daher werden die Stähle kathodenseitig zusätzlich mit einer Schicht aus Manganoxid versehen, welches dazu führt, dass sich eine Schicht aus CrMn_2O_4 bildet, die die Chromabdampfung verringert. Alternativ wird eine Schicht aus $\text{MnCo}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ (MCF) aufgetragen, welches im Betrieb stabiler als reines Manganoxid ist.

Dichtungen

Die aktuellen Dichtungskonzepte in der SOFC sehen vor allem Glas als Werkstoff vor. Die Dichtungen erfüllen nicht nur den Zweck der hermetischen Abgrenzung der Gasräume sondern auch der mechanisch stabilen Verbindung und der elektrischen Isolierung zweier Wiederholeinheiten im Stack. Neben der Forderung nach einer hohen Gasdichtigkeit, einer geringen elektrischen Leitfähigkeit und einer ausreichenden mechanischen Festigkeit der Verbindung muss eine Kompatibilität hinsichtlich der thermischen Ausdehnung sowie eine gute thermische und chemische Stabilität in der Brennstoffzellenatmosphäre bestehen. Statt der Verwendung von Glasloten existieren Konzepte zum Einsatz von keramischen, metallischen oder mineralischen Dichtungskonzepten. Eine Übersicht dazu findet sich bei [29].

2.2.2 Fertigung der SOFC

Die Herstellung der Zelle mit den beschriebenen Funktionsschichten erfolgt in aufeinanderfolgenden Teilschritten mit dazwischenliegenden Sinterschritten zur Verfestigung. Abb. 2.7 fasst die Vorgehensweise zusammen.

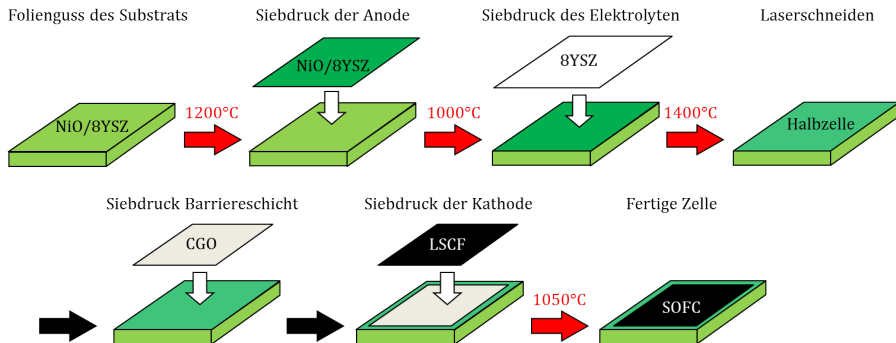


Abbildung 2.7: Darstellung der Vorgehensweise bei der Fertigung einer Jülicher anodengestützten SOFC.

Zunächst wird das Anodensubstrat aus 8YSZ-Ni durch Foliengießen (oder Warmpressen) hergestellt. Nach einem ersten Sinterschritt erfolgt der Auftrag der Anodenfunktionsschicht (8YSZ-Ni) und des Elektrolyten (8YSZ) durch Siebdruck oder Vakuumschlickerguss [33,34]. Zwischenzeitlich erfolgt eine Sinterung, um den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten und Sinteraktivitäten der Anode und des Elektrolyten gerecht zu werden. Die bei 1400 °C dicht gesinterte Halbzelle wird anschließend durch Laserschneiden auf Maß gebracht und danach durch Siebdrucken mit der Barrierschicht aus CGO und der Kathode aus LSCF bedruckt, welche zusammen gesintert werden.

Die erhaltene Zelle wird mittels Reaktivlötten oder Glaslot mit dem Rahmen verlötet. Diese Zell-Rahmen Einheit wird dann durch Glaslot mit den Interkonnektoren verbunden. Die Fügung geschieht im Ofen bei Temperaturen von 850 °C, bei denen das Glaslot auskristallisiert. Anschließend wird die Anode durch das Formiergas Ar-H₂ reduziert und das System kann in Betrieb genommen werden. Die so gefertigte Zelle kann sowohl als Brennstoffzelle (SOFC) als auch für den umgekehrten Prozess der Elektrolyse (SOEC) eingesetzt werden. Dies ist für die Anwendung in der ROB von entscheidender Bedeutung, da hier die Zelle von einer aktiven Gaszufuhr abgeschlossen ist und Brennstoffzellenbetrieb und Elektrolysebetrieb sich abwechseln.

2.3 Die oxidkeramische Batterie (ROB)

Das Konzept der oxidkeramischen Batterie (engl. Rechargeable Oxide Battery, ROB) wird in der Literatur [35–42] als Alternative zum System aus SOFC/SOEC (rSOC) mit externer Speicherung von Wasserstoff bzw. Wasser vorgeschlagen. Der grundlegende Aufbau der Jülicher ROB ist in Abb. 2.8 dargestellt.

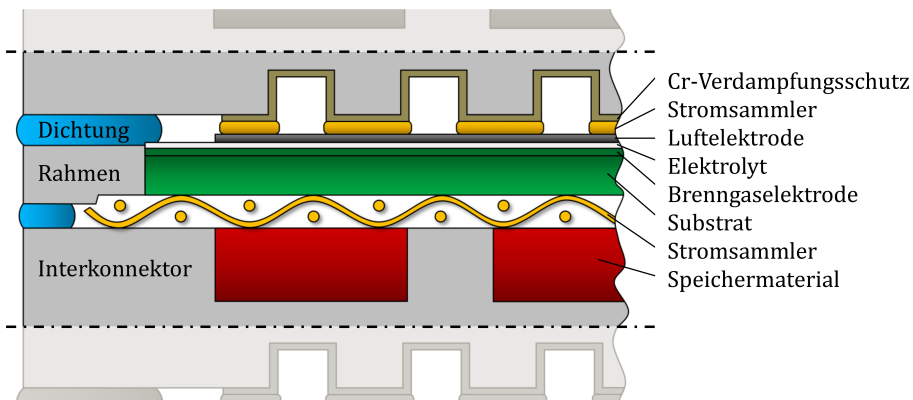


Abbildung 2.8: Wiederholeinheit einer Rechargeable Oxide Battery (ROB) basierend auf einer planaren oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC).

Die ROB ist die Kombination einer regenerativen Brennstoffzelle (rSOC) und eines integrierten Speichermaterials. Im Vergleich zu einer rSOC werden brenngasseitig in den Interkonnektor Nuten eingebracht, in denen das Speichermaterial Platz findet. Gegenüber der klassischen rSOC entfallen in der ROB die Verluste durch die Speicherung, den Transport und die Konditionierung der Gase. Außerdem lassen sich die Kosten für Pumpen, Sensoren, und weitere Systemkomponenten einsparen.

Die Speicherung der Energie findet in diesem neuen Batterietyp intern statt. Allerdings ist das Speichermaterial nicht Bestandteil der Elektroden. Somit kann auch hier, beschränkt durch den Bauraum, eine unabhängige Auslegung der Größen Leistung und Kapazität erfolgen. Da das System geschlossen ist, kann die ROB in der Übersicht (Abb. 2.1) inhaltlich sowohl den Batterien, den Redoxflowbatterien als auch den Brennstoffzellen-Elektrolyseursystemen zugeordnet werden.

2.3.1 Funktionsweise

Die Funktionsweise einer ROB ist in Abb. 2.9 illustriert. In der ROB befindet sich eine regenerative Solid Oxide Cell (rSOC), die in Wechselwirkung mit dem Speichermaterial steht.

Die rSOC wird abwechselnd im Brennstoffzellenmodus (Entladen) und im Elektrolysemodus (Laden) betrieben. Durch die Integration des Speichermaterials in die Batterie kann auf eine aktive Zu- und Abfuhr von frischem und verbrauchtem Brenngas verzichtet werden. Daher ist auch eine externe Speicherung von Wasserstoff nicht nötig.

Beim Entladen der Batterie im Brennstoffzellenmodus diffundieren Sauerstoff-Ionen von der Luftseite durch den Elektrolyten und reagieren auf der Brenngasseite mit H_2 zu H_2O (vgl. Gl. 2.1). Dabei werden Elektronen frei, die in Form von Elektrizität genutzt werden können. Das metallische Speichermaterial in den Nuten des Interkonnektors reagiert mit Wasserdampf zu einem Metalloxid und Wasserstoff (vgl. Gl. 2.2). Dieser kann an der Elektrode wieder mit ankommenden Sauerstoff-Ionen reagieren.

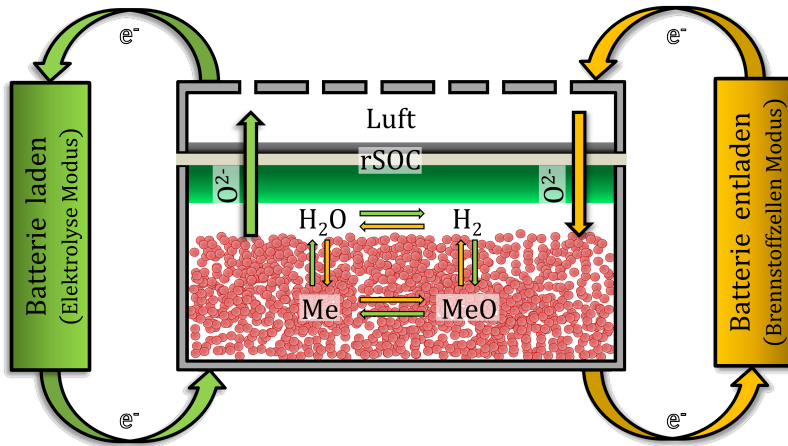


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Rechargeable Oxide Battery (ROB).

Die Batterie ist entladen, sobald das gesamte Speichermaterial oxidiert ist. Das Laden der Batterie erfolgt, indem durch einen entgegengesetzten Stromfluss an der Elektrode H₂O zu H₂ elektrolysiert wird. Die Sauerstoff-Ionen verlassen den Brenngasraum, indem sie zur Luftseite diffundieren. Der erzeugte Wasserstoff reduziert das oxidische Speichermaterial zu Metall. Der Ladezyklus ist abgeschlossen, wenn das Speichermaterial komplett in metallischer Form vorliegt.

Aus der Reaktion ist ersichtlich, dass es sich bei dem Speicher um einen Sauerstoffspeicher handelt, dessen eigentlicher Zweck jedoch darin besteht, die Brennstoffversorgung der Zelle (vgl. Gl. 2.1) zu gewährleisten.



Während sich an der Grenzfläche zur Zelle die Gaszusammensetzung abhängig vom anliegenden Strom ändert, ist das Speichermaterial bestrebt, durch Reaktion dieser Änderung entgegenzuwirken, also die Atmosphäre zu puffern. Somit nimmt das Brenngasgemisch aus Wasser und Wasserstoff gleichzeitig an der Zellreaktion und an der Speicherreaktion teil, und sorgt durch Gasdiffusion für den Austausch von Sauerstoff-Ionen zwischen den örtlich getrennt ablaufenden Reaktionen (sog. Shuttle Mechanismus, [40]).

2.3.2 Betriebsbedingungen

In Abb. 2.10 ist der relevante Bereich der Betriebsbedingungen einer ROB angegeben.

Diese Bedingungen richten sich nach den Betriebszuständen einer rSOC. Während der Elektrolyse wird diese üblicherweise mit einem Brenngasverhältnis von H₂O:H₂ von 4:1 betrieben. Im Brennstoffzellenmodus beträgt das Verhältnis H₂O:H₂ = 1:4. Dies entspricht bei der vorliegenden Temperatur von 800 °C einem O₂ -Partialdruck im Bereich von

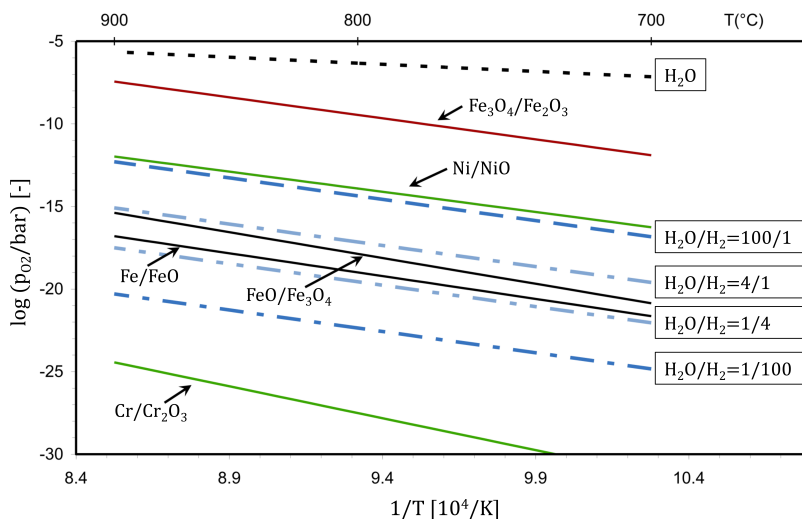


Abbildung 2.10: Vergleich des vorherrschenden O_2 -Partialdrucks in der H_2 - H_2O Atmosphäre innerhalb der ROB und den Dissoziationsdrücken der Eisenoxide, Nickeloxid und Chromoxid im Temperaturbereich zwischen 700-900 $^{\circ}\text{C}$ nach [34].

$7 \cdot 10^{-18}$ bar - $2.8 \cdot 10^{-20}$ bar. Aus dem Diagramm in Abb. 2.10 wird ersichtlich, dass die Dissoziationsdrücke der beiden Eisenoxide Wüstit (FeO) und Magnetit (Fe_3O_4) in diesem Bereich (ROB-Fenster) liegen. Unter diesen Bedingungen kommt es nicht zu einer Oxidation zum höchstwertigen Eisenoxid (Hämatit Fe_2O_3). Die Oxidation von Nickel, welches ein Bestandteil der Brenngaselektrode ist, findet ebenfalls nicht statt. Dies ist wichtig, da eine Oxidation zu Nickeloxid mit einer Volumenexpansion der Elektrode verbunden ist zu Rissbildung im Elektrolyten führen würde. Die Betriebsweise stellt ausserdem sicher, dass Chromoxid (Cr_2O_3), welches Bestandteil der Chromverdampfungsschutzschicht auf dem Interkonnektor ist, nicht in den metallischen Zustand übergeht.

Außer Eisen kommen für diesen Betriebsbereich auch Wolfram, Molybdän und Germanium als Speichermedien in Betracht, was jedoch angesichts der geringen Verfügbarkeit und der hohen Kosten dieser Materialien keine sinnvolle Option darstellt [43]. Zudem sind insbesondere die Dampfdrücke von Wolfram- und Molybdänoxid sehr hoch, sodass ihre Anwendung zu einer Kontamination der Elektrode führen könnte. Daher kommt für die ROB lediglich Eisen als sinnvolles Speichermaterial in Frage.

Unter der Annahme, dass metallisches Eisen mit Wasserdampf komplett zu Magnetit reagiert, lässt sich eine Wasserstoffausbeute von 4.8 %, bezogen auf Eisen, und 3.3 %, bezogen auf die Edukte (Gl. 2.2) errechnen. Mit dem Heizwert von Wasserstoff von 120 MJ/kg ergibt sich eine theoretische Kapazität von 1100-1600 Wh/kg Speichermaterial.

Bezogen auf das Gesamtsystem wird die Kapazität deutlich niedriger sein, da das Gewicht aller anderen Komponenten mit einbezogen werden muss. Dieses hängt jedoch stark vom Systemdesign ab, und kann daher derzeit nicht genau beziffert werden.

Für eine maximale Speicherkapazität spielt außerdem eine Rolle, zu welchem Grad das Aktivmaterial genutzt werden und die Alterung, d.h. der Kapazitätsverlust minimiert werden kann. Ähnliche Phänomene der Alterung und der Ausnutzung des Aktivmaterials sind beim sogenannten Steam-iron Prozess anzutreffen, weshalb dieser hier kurz erläutert wird.

2.3.3 Der Eisen-Dampf-Prozess

Die Idee der wiederholten Oxidation von Eisen mit Wasserdampf und anschließender Reduktion ist nicht neu. Der Eisen-Dampf-Prozess (Steam-iron process) war eines der ersten Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Wasserstoff [44]. In Abb. 2.11 ist der sogenannte Messerschmidt Reaktor zu Produktion von Wasserstoff dargestellt.

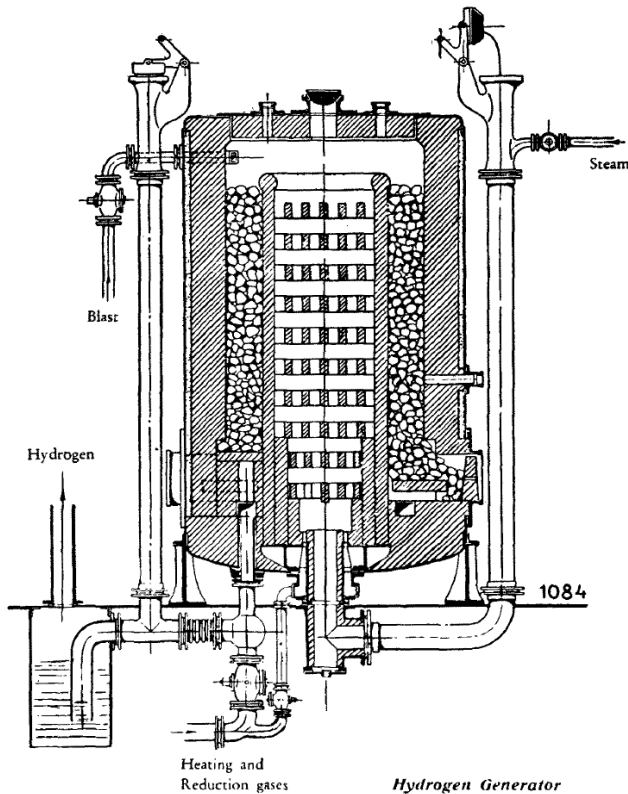
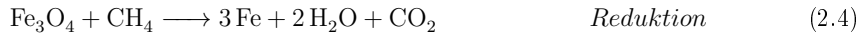


Abbildung 2.11: Messerschmidt Steam-Iron Reaktor um 1930 [45].

Der Reaktorbetrieb beruht auf derselben Reaktion wie der innerhalb der ROB ablaufenden Oxidation von Eisen mittels Wasserdampf. Für die anschließende Reduktion des Eisenoxids wird in diesem Fall auf CH_4 oder CO zurückgegriffen (vgl. Gl. 2.3 und Gl. 2.4).



Wegen der Erfindung kostengünstigerer Verfahren wie der Dampfreformierung und der partiellen Oxidation von Kohle hat der Steam-iron Prozess keine Bedeutung für die großtechnische Wasserstoffherstellung erlangt. Der Vorteil des Eisen-Dampf-Prozesses liegt jedoch in der hohen Reinheit des produzierten Wasserstoffs. Daher wird dieser Prozess heute wieder häufiger mit Brennstoffzellen assoziiert, welche reinen Wasserstoff als Brenngas benötigen [46, 47]. Außerdem erfährt er heutzutage in abgewandelter Form unter dem englischen Namen *Chemical looping* eine Renaissance.

2.3.4 Chemical Looping

Unter Chemical Looping (CL) wird die thermische Verwertung eines festen oder gasförmigen Brennstoffs in Anwesenheit eines festen Sauerstoffträgers verstanden. Dabei wird der Sauerstoffträger kontinuierlich zugeführt. In Abb. 2.12 ist dieser Prozess schematisch dargestellt.

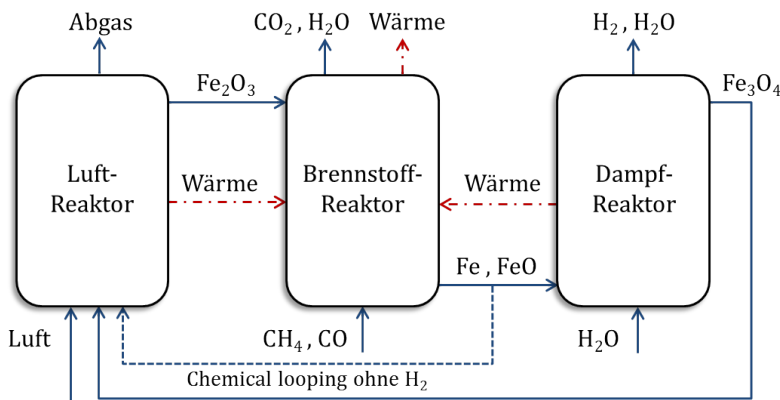


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Chemical Looping Konzepts mit Eisen als Sauerstoffträger und angegliederter Wasserstoffherstellung nach [48].

Der Vorteil bei dieser Art der Verbrennung ist, dass als Abgas lediglich Wasserdampf und CO₂ anfallen. Letzteres kann dann ohne eine weitere, aufwändige Gastrennung gespeichert (Carbon capture and storage, CCS) werden. Je nach Reaktorkonzept, Betriebsführung und Auswahl des Sauerstoffträgers kann CL zur Wasserstoffherstellung, zur Wärmeproduktion und anschließender Elektrizitätsgewinnung oder beidem genutzt werden [48–56]. Allerdings findet beim CL keinerlei Energiespeicherung statt und eine Prozessumkehr ist nicht vorgesehen. Das auf Wasserstoffproduktion ausgerichtete CL lässt sich dennoch mit der oben beschriebenen Batterie (ROB) vergleichen, da hierbei ebenfalls eine wiederholte Redoxreaktion eines Metalles stattfindet.

Als Sauerstoffträger dient zumeist ein Metalloxid, welches im Zuge der Verwertung des Brennstoffs (CH_4 , CO) reduziert wird. Durch die anschließende Oxidation des Metalls mit Wasserdampf entsteht dann wie in der ROB und beim Eisen-Dampf-Prozess Wasserstoff. Das Oxid kann dann wieder dem Brennstoffreaktor zugeführt werden (Looping). Der Transport der Partikel erfolgt zumeist bei hohen Gasgeschwindigkeiten im Wirbelschichtreaktor.

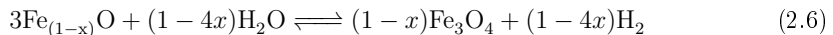
Gegenüber der ROB ist beim CL eine größere Auswahl an Werkstoffen verfügbar, da das Verfahren flexibel bezüglich der vorliegenden Sauerstoffpartialdrücke, der Strömungsgeschwindigkeiten, des Gesamtdrucks, der Temperatur und des Reaktordesigns gestaltet werden kann. Insbesondere ermöglichen das Reaktordesign, die Reaktoranzahl und die darin herrschenden atmosphärischen Bedingungen einen weiten Bereich an wählbaren Betriebsparametern. Daher können auf Co, Mn, Ni, Cu oder Fe basierende Oxide oder deren Mischoxide (z.B. CoFe_2O_4) verwendet werden [54]. Der Hauptfokus der Forschung liegt aktuell auf der Entwicklung zyklenstabiler Sauerstoffträger, deren Eigenschaften bezüglich Reaktionsrate und Alterung optimiert werden. Gegen Alterung, welche sich hauptsächlich durch die Agglomeration von Partikeln sowie deren Abrieb bemerkbar macht, werden die aktiven Trägerwerkstoffe durch Mischen mit Oxiden wie ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CeO_2 , SiO_2 oder MgAl_2O_4 geschützt [54, 57, 58].

Im Gegensatz zum O_2 -Trägermaterial im Chemical Looping ist das auf Eisen basierende Speichermaterial in der ROB unbeweglich. Außerdem liegt es nicht in Form von Pulver, sondern als gesintertes und poröses Bauteil vor. Es herrscht keine Strömung in der umgebenden Atmosphäre. Daher kann es zusätzlich zu der im Bereich des CL beschriebenen Agglomeration von Partikeln in der ROB auch zur Ausbildung von Oxidschichten bzw. Schichten aus reduziertem Material kommen. Dies liegt begründet im Oxidations- bzw. dem Reduktionsverhalten von Eisen, welches nachfolgend beschrieben wird.

2.3.5 Oxidation von Eisen

Eisen bildet insgesamt drei reine Oxide Fe_{1-x}O (Wüstit), Fe_3O_4 (Magnetit) und Fe_2O_3 (Hämatit). In Abb. 2.13 sind die Stabilitätsbereiche der drei Oxide in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks (gestrichelte Linien) dargestellt. Wüstit (I) ist nur oberhalb von 569 °C stabil, darunter zerfällt es in metallisches α -Eisen und Magnetit.

Die Oxidation von Eisen in feuchter Wasserstoff/Wasserdampf-Atmosphäre bei 800 °C verläuft in zwei Stufen (vgl. Gl. 2.5 und Gl. 2.6).



Eisen oxidiert bei 800 °C ab einem Sauerstoffpartialdruck von etwa $8 \cdot 10^{-20}$ bar zunächst zu Wüstit (Fe_{1-x}O). Bei einem Sauerstoffpartialdruck oberhalb von 10^{-18} bar beginnt die Umwandlung von Wüstit in Magnetit. In Abb. 2.14 sind die Phasengebiete der Eisenoxide in Abhängigkeit der Temperatur und des Verhältnisses zwischen Wasserstoff und Wasserdampf dargestellt.

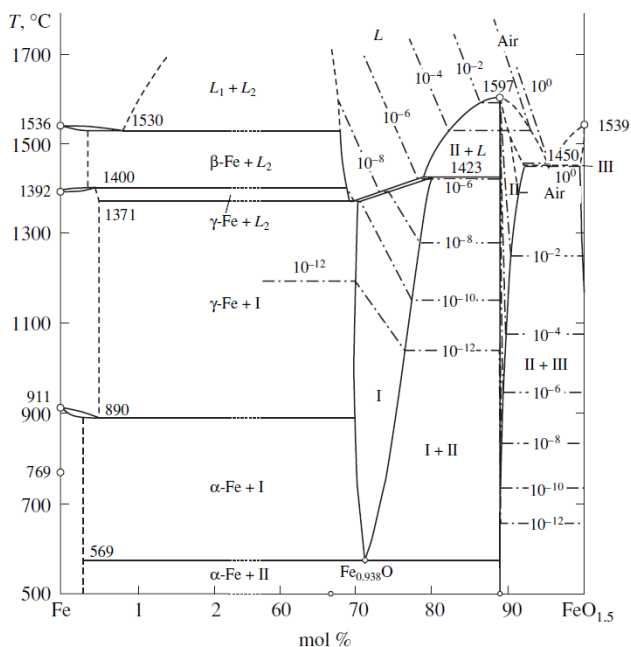


Abbildung 2.13: Phasendiagramm des Fe-O Systems nach [59] mit der Bezeichnung der Oxide I: Fe_{1-x}O (Wüstit), II: Fe_3O_4 (Magnetit) und III: Fe_2O_3 (Hämatit).

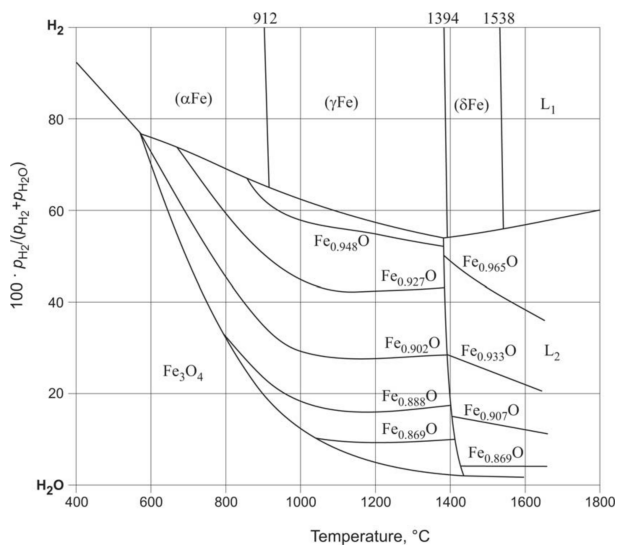


Abbildung 2.14: Stabilitätsgebiete von Eisen und Eisenoxiden unter $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Atmosphären in Abhängigkeit der Temperatur [60].

Daran ist zu erkennen, dass in $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ Atmosphären nur Fe, FeO und Fe_3O_4 stabil sind. Das höchste Oxid Fe_2O_3 ist in sehr reinem Wasserdampf stabil, zersetzt sich oberhalb von 400°C jedoch zu Fe_3O_4 bei geringsten Anteilen an H_2 in der Atmosphäre.

Außerdem geht aus dem Diagramm hervor, dass Fe_{1-x}O eine weite Phasenbreite zwischen $x = 0.05$ und $x = 0.17$ aufweist (800°C : $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$ am Eisen-Wüstit- und $\text{Fe}_{0.90}\text{O}$ am Wüstit-Magnetit-Gleichgewicht, [61]). Um elektrische Neutralität beizubehalten, sind einige Kationenplätze durch Fe^{3+} -Ionen besetzt. Die Anzahl der Fehlstellen im Kationengitter nimmt Einfluss auf die Diffusionskoeffizienten der Eigendiffusion. Tabelle 2.4 enthält die Diffusionskoeffizienten von Eisen in den unterschiedlichen Eisenoxiden bei 800°C . Die Koeffizienten sind neben der Temperatur immer auch vom exakten Sauerstoffpartialdruck abhängig und können daher nur recht ungenau angegeben werden [62].

Tabelle 2.4: Diffusionskoeffizienten von Eisen und Sauerstoff in Eisen und den Eisenoxiden

Medium	Diffusionskoeffizient D_{Fe} bei 1073 K [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Diffusionskoeffizient D_{O} bei 1073 K [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
$\alpha\text{-Fe}$	$\approx 4 \cdot 10^{-16}$ [63]	$\approx 10^{-13} - 10^{-16}$ [64, 65]
FeO	$10^{-12} - 10^{-14}$ [66, 67]	$\approx 10^{-18} - 10^{-20}$ [64, 68]
Fe_3O_4	$10^{-14} - 10^{-16}$ [66, 67]	$\approx 10^{-18}$ [64, 69]
Fe_2O_3	$\approx 5.8 \cdot 10^{-23}$ [67]	$\approx 10^{-21} - 10^{-23}$ [67, 70]

Wüstit weist ein nahezu ideales Anionen-Gitter auf, wodurch die Festkörperdiffusion von Anionen (O^{2-}) sehr langsam ist. Zudem steht die auf Fe ausgebildete Schicht wegen des größeren molaren Volumens des Oxids (vgl. Tab. 2.5) unter Druckspannung. Dadurch ist ein effizienter Gastransport erschwert, weil dieser auf Risse und Poren angewiesen ist, deren Ausbildung durch die Druckspannungen unterdrückt wird [71].

Tabelle 2.5: Daten der Elementarzellen von Eisen und Eisenoxid bei 298 K [71]

Phase	Gitter	Gitterparameter [nm]	Volumen pro Fe-Atom [$\cdot 10^{-3}\text{ nm}^3$]	Volumen pro O-Atom [$\cdot 10^{-3}\text{ nm}^3$]
Fe	kubisch	$a=0.28664$	11.78	-
$\text{Fe}_{0.94}\text{O}$	kubisch	$a=0.4308$	21.26	19.99
$\text{Fe}_{0.90}\text{O}$	kubisch	$a=0.4291$	21.94	19.75
Fe_3O_4	kubisch	$a=0.8394$	24.64	18.48
Fe_2O_3	hexagonal	$a=0.5035, c=1.3749$	25.15	16.77

Ausgehend von metallischem Eisen bildet sich unter oxidierenden Bedingungen eine äußere Oxidschicht. Diese Oxidschicht besteht bei 800°C und langsamer Oxidation zunächst aus Wüstit. Das Einsetzen der Schichtbildung ist abhängig vom Gastransport zur Oberfläche, der Dissoziation von Wasserdampf und der Nukleation von Oxiden an der Oberfläche. Sobald sich an der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht gebildet hat, wird die Geschwindigkeit des anschließende Schichtwachstum durch den Kationentransport von der Metall-Oxid-Grenzschicht zur Oxid-Gas-Grenzschicht bestimmt vgl. Abb. 2.15 [62, 71].

Bei Erhöhung des äußeren Sauerstoffpartialdrucks ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-18}$) beginnt an der äußeren Lage die Umwandlung von Wüstit in Magnetit. Auch in Magnetit ist die Beweglichkeit der

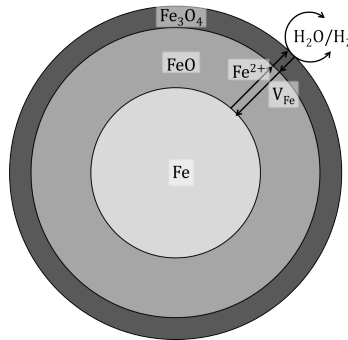


Abbildung 2.15: Schichtstruktur bei der Oxidation von Eisenpartikeln in H_2 - H_2O Gemischen und Temperaturen oberhalb von 570°C [71].

Kationen größer als die der Anionen, sodass die Kationendiffusion weiterhin geschwindigkeitsbestimmend ist.

Den Druckeigenspannungen im Wüstit stehen im Magnetit Zugeigenspannungen gegenüber. Während Wüstit den Druckeigenspannungen durch plastisches Fließen begegnet, baut das sprödere Magnetit die Spannungen durch Rissbildung ab. Dies kann dazu führen dass der Gastransport entlang der Risse wieder verstärkt stattfindet.

Wegen der Diffusion des Eisens durch die Oxidschichten hin zur Oberfläche müssen für den Ladungsausgleich in entgegengesetzter Richtung Leerstellen aus dem Oxid zur Metall-Oxid-Grenzschicht wandern. Anionen nehmen an dieser Gegendiffusion wegen des geringen Diffusionskoeffizienten kaum teil und sind für den Ladungsausgleich von geringer Bedeutung. An der Grenzfläche zum Metall können die Leerstellen kondensieren und Poren ausbilden. Dies kann ebenfalls die Oxidationsgeschwindigkeit begrenzen, da die Poren als lokale Diffusionsbarrieren für die Kationen fungieren. Solche Poren können außerdem zu Dekohesion und Abplatzen der gesamten Schicht oder auch zum Aufbrechen der Oxidschicht führen. Bei längeren Auslagerungszeiten kann es daher dazu kommen, dass die Oxidation zyklisch verläuft. Nach anfänglicher schneller Oxidation bilden sich Schichten, welche die Oxidation verlangsamen, dann aber abplatzen und die Metalloberfläche wieder der Atmosphäre preisgeben.

2.3.6 Reduktion von Eisenoxid

Die Reduktion von Eisenoxid in reduzierendem Gas ist seit langem Gegenstand intensiver Forschung und unter anderem beschrieben in [48, 49, 72–80].

Ausgehend von Magnetit wird das Oxid zunächst an seiner Oberfläche zu Eisen reduziert. Die gebildete Eisenschicht ist immer porös, unabhängig von der Porosität des anfänglichen Eisenoxides. Die Ursache hierfür ist das geringere spezifische Volumen von Eisen gegenüber Fe_3O_4 (vgl. Tab. 2.5) [72]. Daher lässt die entstandene Eisenschicht einen weiteren Gastransport zu der Oxid-Metall-Grenzfläche zu. Je nach Temperatur kann sich diese Schicht allerdings durch Sintereffekte verdichten und so die Reaktion verlangsamen.

Abhängig von der Dicke des Oxids gibt es unterschiedliche geschwindigkeitsbegrenzende Prozesse. Bei Temperaturen unterhalb von 700 °C und bis zu einem Querschnitt der Probe von ca. 2 mm verläuft die Reduktion von Eisenoxid nahezu linear mit der Zeit und homogen (uniform internal reduction) [72]. Die Diffusion von Gas durch die dünne und poröse Produktschicht spielt nur eine untergeordnete Rolle und die Reduktionsgeschwindigkeit wird durch die Reaktion des Gases an der Grenzschicht zum Oxid bestimmt.

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt der Einfluss der Gasdiffusion auf die Reduktionsgeschwindigkeit zu. Bei einer Temperatur von ungefähr 800 °C führt die Sinterneigung des metallischen Eisens dazu, dass die äußere Schicht dichter wird und den Gastransport erschwert [73]. Der Prozess wird dann sowohl durch die Diffusion des Gases als auch durch die Reaktion beschränkt. Wie bei der Oxidation kommt es zur Ausbildung einzelner Schichten (vgl. Abb. 2.16).

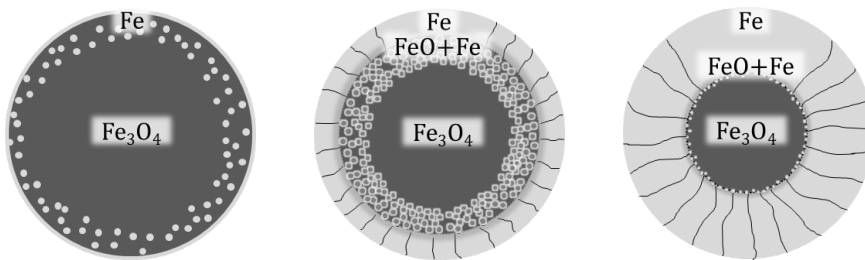


Abbildung 2.16: Veränderung der Schichtstruktur während der Reduktion von Magnetitpartikeln in H_2 - H_2O Gemischen und Temperaturen oberhalb von 570 °C.

An den Grenzflächen der Schichten entstehen Bereiche, in denen sich Dreiphasengebiete ausbilden (Fe_3O_4 , FeO , Fe). Die Dreiphasengebiete können sich über einen gewissen Dickenbereich erstrecken, da die Diffusion von reduzierendem Gas in die Oxide schneller voranschreitet als das Schichtwachstum durch die Reduktion. Mit fortschreitender Reduktionsdauer verschieben sich die Grenzen immer weiter in das Partikelzentrum. Bei einer großen Dicke der äußeren Produktschicht und einer dadurch weiter verlangsamten Gasversorgung ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gasdiffusion limitiert. Dadurch entstehen wieder klar definierte Grenzflächen.

2.3.7 Wiederholte Redoxreaktion

Die wiederholte Oxidation und Reduktion (Zyklisierung) führt dazu, dass sich die Schichten, die während der Oxidation oder Reduktion entstehen, gegenseitig beeinflussen. Das entstehende Schichtsystem (vgl. Abb. 2.17) führt dazu, dass beide Reaktionen verlangsamt werden und dass weniger Material umgesetzt werden kann als zu Beginn.

Dies kann durch eine poröse Mikrostruktur des Basismaterials verbessert werden. Außerdem können Poren und Risse, die während der Zyklisierung entstehen, den Materialumsatz fördern. Für die ROB kommt zusätzlich dem Einsatz von weiteren Oxiden, die dem Fe-

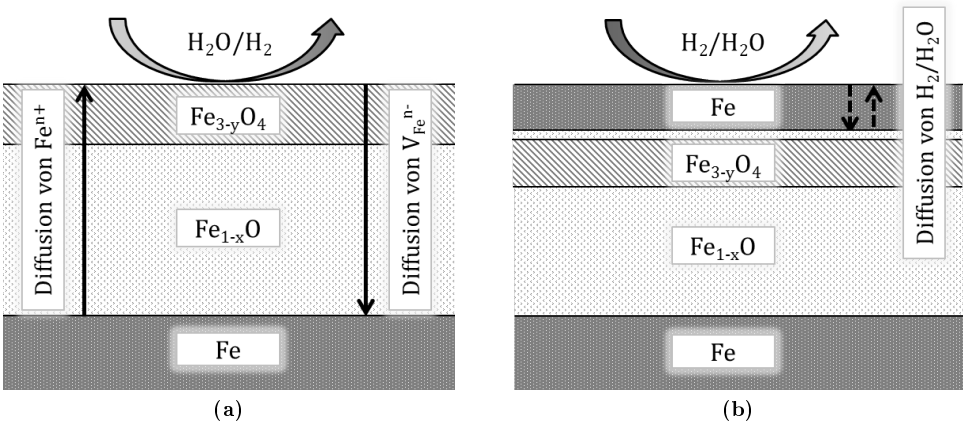


Abbildung 2.17: Schichtstruktur bei der Oxidation von Reineisen a) und der anschließenden Reduktion b) in H_2 - H_2O Gemischen und Temperaturen oberhalb von $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ [71, 73].

basierten Speichermaterial zugegeben werden, eine große Bedeutung zu, da sie dafür genutzt werden können, die Mikrostruktur gezielt zu beeinflussen und gegen eine unerwünschte Veränderung zu schützen (vgl. Kapitel 5).

2.4 Ableitung von Entwicklungszielen für das Speichermaterial der ROB

Das Speichermaterial dient in der ROB als Speicher für Sauerstoff-Ionen und zur Einstellung bzw. der Pufferung der Atmosphäre. Wie in Abschnitt 2.3.2 besprochen, bietet sich für die ROB lediglich das System Eisen/Eisenoxid als sinnvolles Speichermaterial an. Der Vollständigkeit halber sind in Tab. 2.6 auch die anderen, aus thermodynamischer Sicht möglichen Oxide samt der theoretischen Speicherkapazitäten und den jeweiligen Einschränkungen genannt.

Tabelle 2.6: Theoretische Speicherkapazität für O^{2-} -Ionen für ausgewählte Oxide.

Material	O^{2-} -Speicherkapazität [gew. %]	Einschränkung
MoO_3	33.3	Nicht stabil im ROB Fenster [43]
GeO_2	30.6	Sehr teuer
Fe_2O_3	30.1	Nicht stabil im ROB Fenster
Fe_3O_4	27.6	Alterung problematisch (vgl. Abb. 2.18)
MoO_2	25	Teuer, hoher Dampfdruck [81]
FeO	22.3	Alterung problematisch (vgl. Abb. 2.18)
WO_3	20.7	Schwer, teuer, hoher Dampfdruck [81]

Die wiederholte Oxidation und Reduktion des Systems Eisen/Eisenoxid bei einer Temperatur von 800 °C führt zu einer raschen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten, weil die aktive Oberfläche des Materials durch Partikelagglomeration, Schichtwachstum und Verdichtung abnimmt und entsprechend an Porosität einbüßt (vgl. Abb. 2.18).

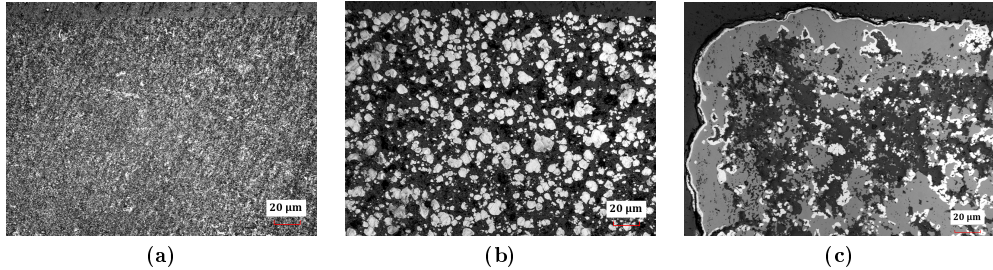


Abbildung 2.18: Alterungseffekte bei der wiederholten Redoxzyklisierung von reinem Fe_2O_3 in H_2 - H_2O Gemischen und 800 °C [82]. a) Reines Fe_2O_3 im Ausgangszustand nach Sinterung bei 900 °C, b) Agglomeriertes Eisen nach erstmaliger Reduktion von Fe_2O_3 und c) Ausgeprägte Schichtbildung und Verdichtung nach wiederholter Redoxzyklisierung mit der Folge einer unvollständigen Reduktion

Für einen effizienten Betrieb müssen die Ionen sowohl in die Speicher eingebaut als auch ausgebaut werden können. Dafür ist eine ungehinderte Wechselwirkung mit der umgebenden Gasphase und eine schnelle Reaktion erforderlich. Dazu muss das Speichermaterial eine ausreichend große Oberfläche und Porosität aufweisen. Der Einfluss dieser Faktoren wird in Kapitel 3 in einer Modellrechnung zunächst theoretisch untersucht. Diese soll klären, welche mikrostrukturellen Faktoren zu einer optimalen Leistungsfähigkeit führen.

Gleichzeitig muss das Speichermaterial für eine große Zyklenzahl stabil sein. Dies bedeutet, dass die bei der Verwendung von reinem Eisenoxid auftretende Materialvergrößerung und Schichtbildung vermieden werden muss. Wie beim Chemical Looping kann dies durch Zugabe eines weiteren, nicht an der Reaktion teilnehmenden Materials z.B. ZrO_2 verhindert werden (vgl. Abschnitt 2.3.4). Dieses sogenannte Stützoxid kann ein Oxid oder ein Metall sein. Die Hauptanforderungen an ein derartiges Material ist, dass es die Alterungseffekte des Aktivmaterials auch nach vielen Lade-Entladezyklen zuverlässig unterdrückt. Dazu muss im vorliegenden Bereich der Temperatur und des O_2 -Partialdrucks chemisch beständig sein. Zudem muss es thermodynamisch kompatibel mit Eisenoxid als dem Hauptbestandteil des Speichers, aber auch kompatibel mit den Werkstoffen der weiteren Komponenten in der Batterie sein. Schließlich sollte es eine geringe Dichte aufweisen, um eine hohe spezifische Kapazität des Speichermaterials zu gewährleisten und zudem leicht verfügbar, günstig und umweltverträglich sein.

Aufbauend auf Vorversuchen wird die Auswahl aussichtsreicher Materialkombinationen mit Fe_2O_3 in Kapitel 4 näher beschrieben. Die anschließende Zusammenführung der Erkenntnisse der Modellrechnungen und der Überlegungen zur Materialauswahl münden dann in der Herstellung leistungsfähiger und alterungsbeständiger Speichermaterialien (vgl. Kapitel 5).

3 Theoretische Betrachtung der oxidkeramischen Batterie

In diesem Kapitel wird ein vereinfachtes mathematisches Modell der ROB vorgestellt. Das Modell dient einem verbesserten Verständnis der komplexen Wechselwirkungen zwischen der Zelle, dem Brenngas und dem Speichermaterial in der Batterie. Es erlaubt eine qualitative Betrachtung der Batterie mit dem Ziel der Identifikation der wichtigsten mikrostrukturellen Einflussparameter für die Speicheroptimierung.

3.1 Modellbildung

Im Rahmen dieser Arbeit ist das hier vorgestellte mathematische Modell der ROB in Anlehnung an [38] neu entwickelt worden. Das Modell erfasst die elektrochemischen Prozesse auf der Brenngasseite und die chemische Reaktion im Speicher. Diese beiden Prozesse sind über einen eindimensionalen Gasdifusionsansatz miteinander gekoppelt. Abb. 3.1 zeigt eine Übersicht des modellierten Raums.

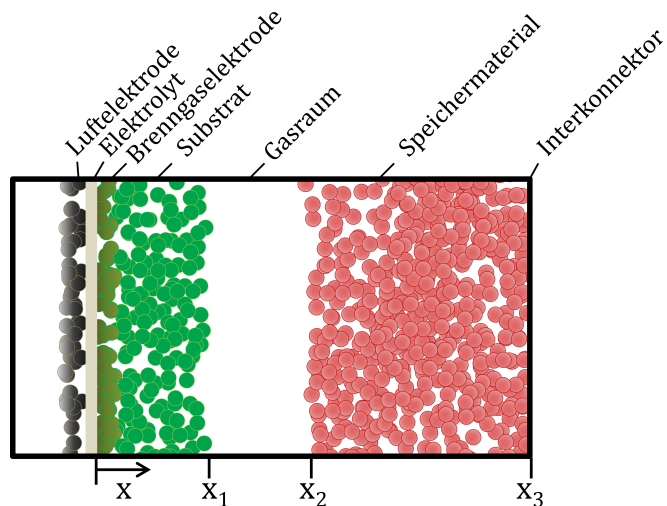


Abbildung 3.1: Modellierter Bereich der ROB mit den unterschiedlichen Bereichen in der Batterie.

Das Modell ist in drei Bereiche untergliedert, Substrat, Gasraum und Speichermaterial. In diesen Bereichen ist der Diffusionskoeffizient jeweils konstant. Auf der linken Seite wird das Modell durch die Brennstoffelektrode begrenzt. Auf der rechten Seite liegt der

Interkonnektor. Diese beiden Komponenten werden durch die Randbedingung der Differentialgleichung berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.2).

Abb. 3.2 zeigt die Architektur des Modells. Das Modell verwendet als Eingangsgröße die Stromdichte der Zelle und gibt die örtlich aufgelöste Gaszusammensetzung zurück.

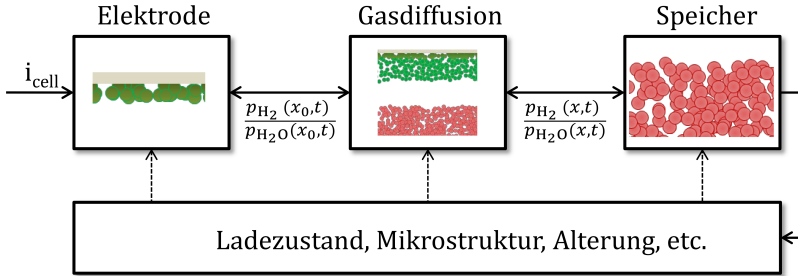


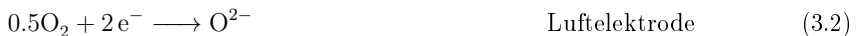
Abbildung 3.2: Modellarchitektur zur Beschreibung der oxidkeramischen Batterie (ROB).

Die anliegende Stromdichte entspricht einem Fluss von O^{2-} -Ionen durch den Elektrolyten. Auf der Brenngasseite reagieren diese Ionen unter Abgabe oder Aufnahme von Elektronen mit der Gasphase, wodurch sich die lokale Zusammensetzung des aus H_2O und H_2 bestehenden Gasgemisches ändert. Die Vorgänge, die sich im Elektrolyten und an der Lufterlektrode abspielen, werden nicht im Detail erfasst. Durch das Verhältnis zwischen H_2O und H_2 auf der Brenngasseite ist auch der dortige O_2 -Partialdruck bestimmt. Unter der Annahme, dass der Gesamtdruck sich nicht ändert, reicht es, nur die Konzentration einer der beiden Gaskomponenten (H_2) zu berechnen, da sich die andere daraus ergibt.

Das Speichermaterial ist mit der Zelle über den Gasraum verbunden, in welchem der Austausch der Gasmoleküle über Diffusion stattfindet. Das Gasgemisch aus H_2 und H_2O dient hierbei dem Transport von O^{2-} -Ionen (Shuttle Mechanismus). Das Modell errechnet die Gaszusammensetzung und somit den O_2 -Partialdruck $p_{O_2}(x)$ an jeder Stelle. Durch die andauernde Speicherreaktion kommt es ebenfalls zu einer Änderung der Gaszusammensetzung, die sich auf den Rest des modellierten Raums auswirkt.

3.1.1 Beschreibung der Grenzfläche Elektrode-Brenngas

Für die einfachste Zellreaktion, die örtlich getrennt ablaufende Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser (vgl. Gl. 3.1-3.3), werden in diesem Abschnitt die Thermodynamik und die Elektrochemie der Zelle näher erläutert.



Die durch die Zellreaktion nutzbare Energie entspricht der freien Reaktionsenthalpie ΔG (Gibbs Energie). Diese lässt sich durch die Differenz der Reaktionsenthalpie ΔH und der Entropieänderung $\Delta(T \cdot S)$ beschreiben (vgl. Gl. 3.4).

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(T \cdot S) \quad (3.4)$$

Für die Reaktion in Gl. 3.3 ist die offene Zellspannung (U_{OCV}) über die Nernst-Gleichung (Gl. 3.5) mit der Gibbs Energie verknüpft.

$$U_{OCV} = \frac{\Delta G}{zF} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{f_{H_2O, Brenngas}}{f_{H_2, Brenngas} \cdot f_{O_2, Luft}^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (3.5)$$

Darin bezeichnet z die Anzahl ausgetauschter Elektronen (2), F die Faradaykonstante (98650 As/mol), R die allgemeine Gaskonstante (8.314 J/mol K), T die absolute Temperatur und f_i die Fugazität der beteiligten Reaktanden i . Die Fugazität kann dabei in guter Näherung mit den dimensionslosen auf den Gesamtdruck normierten Partialdrücken der Reaktanden an der Grenzfläche zur Elektrode gleichgesetzt werden [83].

Durch den Stromfluss kommt es an den Elektroden zu Polarisierungseffekten und in der gesamten Zelle zu einer Verringerung der Spannung aufgrund von Leitungsverlusten. In Abb. 3.3 sind die einzelnen Verluste in einer schematischen Spannungs-Strom-Kennlinie dargestellt.

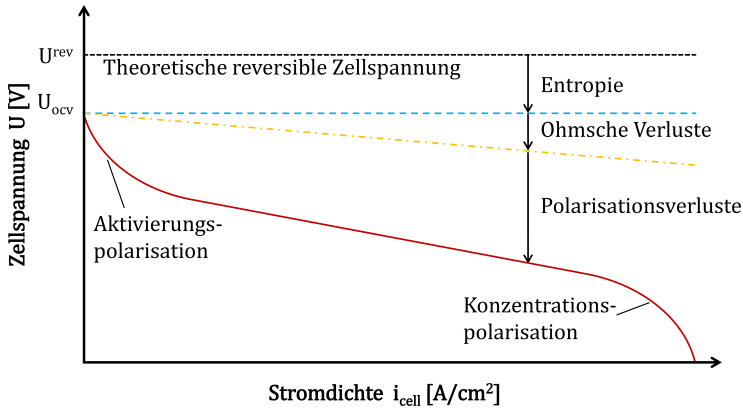


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle mit den verschiedenen Verlusten.

Im Bereich geringer Stromdichten i_{cell} bestimmt die Aktivierungspolarisation η_{act} die Gesamtverluste. Die Aktivierungspolarisation entspricht der Energiehürde, die überwunden werden muss, um die Reaktion an den Dreiphasengrenzen (vgl. Abschnitt 2.2) stattfinden zu lassen. Wenn das Brenngas bei $i_{cell} = 0$ sehr reich an H_2 ist, wird der Spannungsabfall im Bereich der Aktivierungspolarisation zusätzlich durch den Einfluss der sich durch Stromfluss ändernden Gaszusammensetzung bestimmt (vgl. Gl. 3.5).

Bei moderaten Stromdichten ist die Kennlinie linear und die Verluste werden vor allem durch den Ohmschen Widerstand der Zelle R_{cell} verursacht. Eine weitere Steigerung der Stromdichte führt zu einem starken Spannungsabfall. In diesem Bereich der Konzentrationspolarisation η_{con} erreichen die Reaktanden nicht mehr ausreichend schnell die Drei-

phasengrenzen und die Reaktion ist durch die begrenzte Diffusionsgeschwindigkeit stark gehemmt. Demnach ist $U(i_{\text{cell}})$ die tatsächlich realisierbare Spannung einer Brennstoffzelle (vgl. Gl. 3.6).

$$U(i_{\text{cell}}) = U_{\text{OCV}} - (\eta_{\text{act}}(i_{\text{cell}}) + i_{\text{cell}} \cdot R_{\text{cell}} + \eta_{\text{con}}(i_{\text{cell}})) \quad (3.6)$$

Alle Terme in Gl. 3.6 hängen von der Temperatur ab. Die Verlustterme sind zudem stark abhängig von den eingesetzten Materialien, also den verwendeten Katalysatoren und Elektrodenmaterialien sowie deren Mikrostrukturen.

Bei den typischen isothermen Betriebsbedingungen und einer konstanten Zusammensetzung des Luftstroms ist die Spannung der Batterie $U(i_{\text{cell}})$ nur durch die Zusammensetzung des Gases an der Grenzfläche zur Brenngaselektrode und die Stromdichte bestimmt (vgl. Gl. 3.5 bzw. Gl. 3.6). Die Zusammensetzung des Brenngases ergibt sich aus dem Ladezustand, also dem momentanen Oxidationszustand des Speichermaterials.

Die Batterietests werden galvanostatisch (mit konstanten Stromdichten) betrieben. Unter der Annahme, dass keine parasitären Effekte auftreten, wird der gesamte angelegte Strom zur Umwandlung von Brenngas gemäß der Reaktionsgleichung Gl. 3.1 genutzt. Es wird davon ausgegangen, dass die gesamte Stoffmenge an H_2 bzw. H_2O an der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode entsteht. Eine eventuelle Reaktion im Substrat wird vernachlässigt. Die resultierende flächenspezifische Stoffmenge \dot{n}_{H_2} errechnet sich gemäß Gl. 3.7.

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{i_{\text{cell}}}{zF} \quad (3.7)$$

3.1.2 Kopplung der Zelle und des Speichers über den Shuttle Mechanismus

Die an der Elektrode entstandene Stoffmenge muss durch das poröse Substrat und den Gasraum zum ebenfalls porösen Speichermaterial transportiert werden. Dieser sogenannte Shuttle Mechanismus wird durch einen Ansatz Fick'scher Diffusion mit einem lokal variierenden Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Die beschreibende Differentialgleichung ergibt sich zu Gl. 3.8 [84].

$$\frac{\partial p_{\text{H}_2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{eff}}(x,t) \frac{\partial p_{\text{H}_2}}{\partial x} \right) + \Pi(x,t) \quad (3.8)$$

Die Gleichung beschreibt die zeitliche (t) und örtliche (x) Änderung des Wasserstoffpartialdrucks p_{H_2} . Der Term $\Pi(x,t)$ beinhaltet die Reaktion im Speichermaterial. Für die Diffusion der H_2O Moleküle lässt sich ein identischer Ansatz aufschreiben. Wie zuvor erwähnt, reicht es jedoch, nur eine der beiden Gaskomponenten zu berücksichtigen.

Der Diffusionskoeffizient in den einzelnen Domänen bestimmt die Geschwindigkeit und den Umfang des Gasaustauschs. Die Diffusion im freien Gas ist geprägt durch die Interaktion der Gasmoleküle untereinander. In den Poren eines Materials kommt die Kollision der Moleküle mit der Porenwand hinzu [85]. Zur Unterscheidung, welcher dieser beiden Prozesse überwiegt, wird die Knudsenzahl Kn verwendet (vgl. Gl. 3.9) [86].

$$\text{Kn} = \frac{\lambda}{d_p} \quad (3.9)$$

Die Knudsenzahl setzt die mittlere freie Weglänge λ eines Moleküls ins Verhältnis zum Porendurchmesser d_p des Mediums, in dem Diffusion stattfindet. Die freie Weglänge kann dabei über Gl. 3.10 berechnet werden und beträgt bei 800 °C und atmosphärischem Druck etwa 270 nm für Wasserdampf und 450 nm für H₂. Der Porendurchmesser muss durch experimentelle Methoden bestimmt werden (Abschnitt 5.3.4).

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \pi d_g^2} \quad (3.10)$$

Darin bezeichnet k_B die Stefan Boltzmann Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K), p den absoluten Druck und d_g den kinetischen Durchmesser der diffundierenden Teilchen. Für Knudsenzahlen $\text{Kn} \geq 10$ ist die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Wand deutlich stärker als die der Gasmoleküle untereinander. Dementsprechend liegt sogenannte Knudsendiffusion vor (vgl. Gl. 3.11). Der umgekehrte Fall liegt vor, wenn $\text{Kn} \leq 0.1$, sodass der Diffusionskoeffizient nach der empirischen Chapman-Enskog Theorie für binäre Gase ermittelt werden kann (vgl. Gl. 3.12) [87, 88]. Für den Bereich dazwischen müssen beide Mechanismen berücksichtigt werden (Gl. 3.13).

$$D_0 = D_K = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad \text{Kn} \geq 10 \quad (3.11)$$

$$D_0 = D_{\text{gas}} = \frac{0.00186 T^{\frac{3}{2}}}{p \sigma_{ij}^2 \Omega} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Kn} \leq 0.1 \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{D_0} = \frac{1}{D_{\text{gas}}} + \frac{1}{D_K} \quad 0.1 \leq \text{Kn} \leq 10 \quad (3.13)$$

In den Gleichungen 3.11 und 3.12 stehen d_p für den Porendurchmesser, M_i und M_j für die molaren Massen der beteiligten Spezies i und j , σ_{ij} das arithmetische Mittel der Moleküldurchmesser und Ω das dimensionslose Kollisionsintegral, welches aus tabellierten Werten errechnet werden kann [89].

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten in den Poren des Materials spielen neben der Porengröße auch die Porosität und die Tortuosität eine wesentliche Rolle. Insbesondere die ersten beiden Größen variieren mit dem Oxidationszustand des Speichermaterials und können durch die Ausbildung von Schichtsystemen lokal stark variieren. Für den effektiven Diffusionskoeffizienten in porösen Strukturen wird oft Gl. 3.14 verwendet [86].

$$D_{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau} \cdot D_0 \quad (3.14)$$

Darin bezeichnen ϵ die Porosität und τ die Tortuosität des Mediums und D_0 den zuvor bestimmten Diffusionskoeffizienten (vgl. Gl. 3.12-3.13).

3.1.3 Beschreibung der Vorgänge im Speichermaterial

Der Einfachheit halber wird als das in Gl. 3.15 beschriebene Gleichgewicht als Speicherreaktion angenommen. Dies ist nicht zutreffend, da sich unter Betriebsbedingungen der Batterie auch Fe_3O_4 ausbilden kann. Da hierfür keine exakten Reaktionskonstanten vorliegen und das Auftreten von Fe_3O_4 die Komplexität des Modells stark erhöhen würde, wird dies an dieser Stelle nicht berücksichtigt.



Das Speichermaterial ändert seinen lokalen Oxidationszustand in Abhängigkeit vom lokalen Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre, welcher in der ROB durch das Verhältnis von H_2 zu H_2O definiert ist. Solange dieser Partialdruck über dem Zersetzungsdruck des Oxids liegt, ist dieses stabil.

Unterhalb des Zersetzungsdrucks wird das Oxid unter Freisetzung von O^{2-} (gekoppelt mit der Bildung von H_2O) in die metallische Phase übergehen und verhardt darin, bis der Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre eine erneute Oxidation zulässt. Der Zersetzungsdruck ergibt sich aus dem Phasendiagramm (Abb. 2.14) und entspricht bei 800 °C einem Wasserdampfgehalt von 31 % in der $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Atmosphäre.

In der Literatur wird für die Reaktion in Gl. 3.15 häufig von einer Reaktion 1. Ordnung ausgegangen [90–92]. Somit sind sowohl die Hin– als auch die Rückreaktion nur von der jeweiligen Konzentration (Verfügbarkeit) des Feststoffs abhängig (vgl. Gl. 3.16 und Gl. 3.17). Eine Reaktion kommt jedoch nur Zustände, solange unreaktiertes Speichermaterial vorliegt und eine thermodynamische Triebkraft existiert

$$-\frac{dc_{\text{Fe}}}{dt} = k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{Fe}} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} \quad \text{Oxidation} \quad (3.16)$$

$$-\frac{dc_{\text{FeO}}}{dt} = k_{\text{red}} \cdot c_{\text{FeO}} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{dp_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \quad \text{Reduktion} \quad (3.17)$$

Gemäß der Reaktionsgleichung entspricht die Änderung der Konzentration von Eisen c_{Fe} auch einer Änderung der Konzentration bzw. des Partialdrucks von H_2 . Die Reaktionskonstanten k_{ox} bzw. k_{red} bestimmen die Umwandlungsgeschwindigkeit. Sobald die Umwandlung in eine Richtung erfolgt ist, steht das Material nicht mehr für eine weitere Reaktion zur Verfügung.

In den Überlegungen wird nicht berücksichtigt, dass es unter realen Bedingungen im Material zur Ausbildung von Schichtsystemen kommen kann, die eine weitere Reaktion behindern oder verlangsamen. Außerdem ist neben FeO auch Fe_3O_4 thermodynamisch stabil, was die Modellierung weiter kompliziert. Insbesondere muss dann die Festkörperdiffusion berücksichtigt werden. In den hier angestellten, einfachen Betrachtungen werden diese Prozesse nicht miteinbezogen.

3.2 Implementierung

Die 1D-Differentialgleichung (Gl. 3.8) wird mit dem expliziten Euler-Verfahren diskretisiert und mittels der Software MatLab R2014 (MathWorks Corp, USA) gelöst. Das Eulerverfahren ist ein einfach zu implementierendes Approximierungsverfahren, welches sich für die Lösungen von Differentialgleichungen 2. Ordnung eignet. Diskretisierung von Gl. 3.8 ergibt Gl. 3.18.

$$\frac{p_{t+1}^x - p_t^x}{\Delta t} = \frac{D^x}{\Delta x^2} (p_t^{x-1} - 2p_t^x + p_t^{x+1}) + \left(\left(\frac{D^{x+1} - D^x}{\Delta x} \right) \cdot \left(\frac{p_t^{x+1} - p_t^x}{\Delta x} \right) \right) + \Pi_t^x \quad (3.18)$$

Durch Umformen ergibt sich

$$p_{t+1}^x = p_t^x + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \cdot ((D^{x+1} - D^x)(p_t^{x+1} - p_t^x) + D^x \cdot (p_t^{x-1} - 2p_t^x + p_t^{x+1})) + \Pi_t^x \quad (3.19)$$

Die Reaktion des Speichermaterials mit der Atmosphäre wird durch den Term Π_t^x berücksichtigt. Dafür werden Gl. 3.16 bzw. Gl. 3.17 wie folgt diskretisiert.

$$\Pi_t^x = -k_{red/ox} \cdot RT \cdot \frac{p_t^x - p_{eq}}{p_{ges}} \cdot c_t^x \cdot \Delta t \quad (3.20)$$

Darin beschreibt $k_{red/ox}$ die Reaktionskonstanten bei der Reduktion bzw. der Oxidation von FeO bzw. Fe, p_{eq} den Dissoziationsdruck, ab welchem die Reaktion einsetzt, p_{ges} den Gesamtdruck und c_t^x die Konzentration (Verfügbarkeit) von unreaktiertem Speichermaterial. Oberhalb des Dissoziationsdrucks findet keine Reaktion statt ($\Pi_t^x = 0$). Analog wird für die Verfügbarkeit von Eisen eine Differentialgleichung 1. Ordnung angenommen. Diese lautet in diskretisierter Form

$$c_{t+1}^x = c_t^x + k_{red/ox} \cdot c_t^x \cdot C \cdot \Delta t \quad (3.21)$$

C beschreibt die Kapazität, also die Menge an vorliegendem Eisen. Der zweite Term in Gl. 3.21 wird zu Null gesetzt falls keine Reaktion stattfindet. Sobald eine Reaktion einsetzt, nimmt die Verfügbarkeit von Eisen lokal ab, was wiederum Einfluss auf Π_t^x hat.

Durch die Randbedingungen des Systems kann eine durch die herrschenden Stromdichte an der Stelle $x = 0$ hervorgerufene Stoffumwandlung berücksichtigt werden, welche zu einer Veränderung der Gaskonzentration führt. Ebenso kann an der Seite des Interkonnektors $x = x_3$ ein Übertritt von Gasteilchen aus dem System ausgeschlossen werden.

3.3 Parameterwahl

Tabelle 3.1 fasst die gewählten Parameter und deren Werte zusammen. Da das Model nur eine qualitative Aussage treffen soll, werden für die Betrachtung realistische Parameter für die Reaktionsrate k , die Diffusionskoeffizienten D und Materialparameter wie der Tortuosität τ angenommen, die jedoch nicht gesondert nachgemessen wurden.

Tabelle 3.1: Übersicht der Modellparameter.

Parameter	Wert
Dicke Substrat x_1	500 μm
Dicke Gasraum $x_2 - x_1$	1200 μm
Dicke Speicher $x_3 - x_2$	2000 μm
Diffusionskoeffizient D_{gas}	8 cm^2/s
Porosität des Speichers ϵ_S	50 %
Tortuosität des Speichers τ_S	2 ($1/\epsilon_S$)
Mittlere Porendurchmesser d_S	3 μm
Knudsendiffusionskoeffizient D_{K-S}	1.2 cm^2/s
Porosität des Substrats ϵ_{Sub}	33 % [93]
Tortuosität des Substrats τ_{Sub}	8 [94]
Mittlere Porendurchmesser d_{Sub}	1 μm
Knudsendiffusionskoeffizient D_{K-Sub}	0.4 cm^2/s
Reaktionskonstante $k_{red/ox}$	1 s^{-1}

Die geometrischen Gegebenheiten und die Randbedingungen werden aus den Daten der Batterie entnommen. Für die nachfolgenden Betrachtungen genügt die Genauigkeit der verwendeten Parameter aus. Eine quantitative Aussage wäre nur durch eine detailliertere Modellierung möglich. Dazu müssten dann auch die exakten Reaktionsraten, die Diffusionskoeffizienten und die Alterungseigenschaften der verschiedenen Materialien ermittelt werden.

3.4 Simulationsergebnisse

Die Simulation des Modells erfolgt in 120000 Zeitschritten. Die Auswertung des Systemzustände erfolgt nach $t_1=10000$ (rot), $t_2=20000$ (cyan), $t_3=30000$ (magenta), $t_4=60000$ (grün) und $t_5=120000$ (schwarz) Schritten. Für die Simulation des Modells werden zunächst verschiedene Testfälle überprüft. Als erstes wird das Modell ohne Stromdichte und Speicherreaktion simuliert. Damit es zu einer Diffusion kommt, wird eine anfängliche inhomogene Verteilung der H_2 -Konzentration angenommen (vgl. Abb. 3.4)

Darin ist sichtbar, dass das Gas bestrebt ist, den lokalen Unterschied der Konzentration auszugleichen. Während im Gasraum kein Widerstand gegenüber der Gasdiffusion herrscht, ist die Diffusion im Substrat (links) erheblich und im Speichermaterial (rechts) noch merklich langsamer. Zum Ende der Simulation ist die Konzentration noch nicht vollständig ausgeglichen.

Wenn bei gleichen Ausgangsbedingungen zusätzlich zu der reinen Diffusion eine Reaktion im Speichermaterial einsetzt, verändert sich die Gaszusammensetzung entsprechend Abb. 3.5 a). Durch die einsetzende Diffusion unterschreitet die H_2 -Konzentration im Speichermaterial den Gleichgewichtsdruck. Sobald dies geschieht, ist das Speichermaterial bestrebt, dem entgegenzuwirken. Dadurch wird Speichermaterial verbraucht und die Reaktionsfront wandert zunehmend ins Innere des Speichermaterials (vgl. Abb. 3.5 b). Durch die Reaktion wird der theoretische Endwert der H_2 -Konzentration deutlich angehoben.

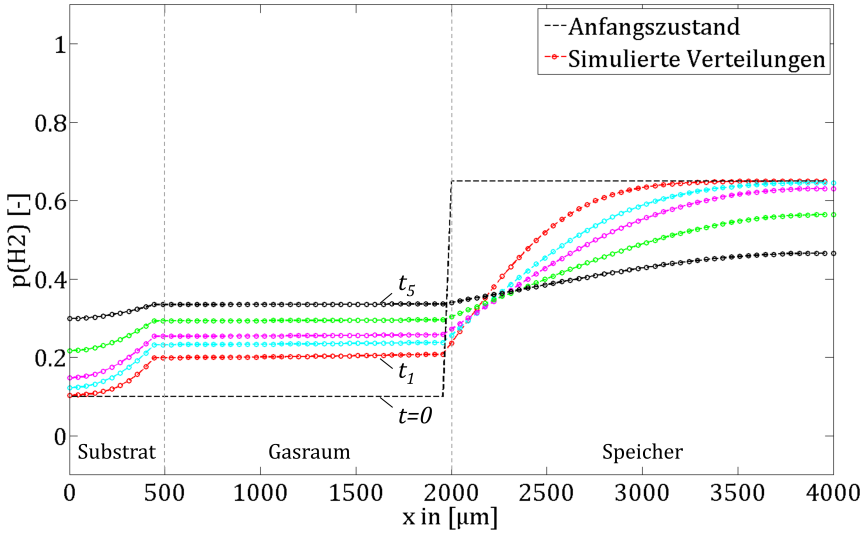


Abbildung 3.4: Simulationsergebnis für die Verteilung des H_2 -Partialdrucks auf der Brenngasseite zu verschiedenen Zeiten ohne Reaktion im Speichermaterial und ohne Stromfluss.

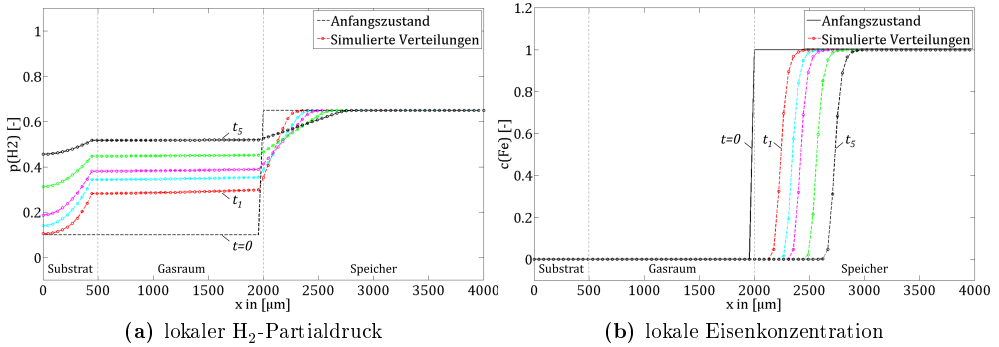


Abbildung 3.5: Simulationsergebnis für die Verteilung a) des H_2 -Partialdrucks auf der Brenngasseite zu verschiedenen Zeitpunkten bei Reaktion im Speicher, ohne Stromfluss und b) der korrespondierenden lokalen Änderung der Eisenkonzentration durch die Reaktion. Die Abnahme der Eisenkonzentration entspricht dem Entladen des Speichermaterials und führt zu einer Erhöhung der H_2 Konzentration.

Als Grenzfall soll das Entladen der Batterie betrachtet werden. Zu Beginn der Simulation herrscht überall der Gleichgewichtsdruck und das Speichermaterial ist vollständig geladen (vgl. Abb. 3.6).

Mit dem einsetzenden Stromfluss ändert sich die lokale H_2 -Konzentration an der Grenzfläche zur Elektrode ($x = 0$). Durch die Diffusion durch das poröse Substrat und den Gas-

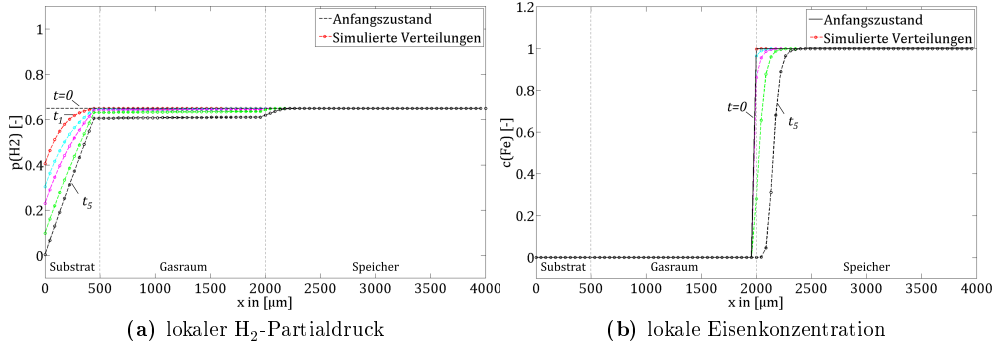


Abbildung 3.6: Simulationsergebnis für die Verteilung a) des H_2 -Partialdrucks auf der Brenngasseite zu verschiedenen Zeitpunkten bei Reaktion im Speicher und Stromfluss und b) der korrespondierenden lokalen Änderung der Eisenkonzentration durch die Reaktion.

raum erreichen Gasteilchen das Speichermaterial, wo sie reagieren können. Die Speicherreaktion setzt dadurch zeitversetzt ein, wodurch sich ein Gradient in der Gaszusammensetzung einstellt. In dem dargestellten Fall ist die Stromdichte so groß gewählt, dass die H_2 -Konzentration zum Ende der Simulation an der Grenzfläche zur Elektrode auf nahezu Null abgesunken ist. Nur so kommt es im Speichermaterial zu einer nennenswerten Reaktion.

Der Gradient in der Gaszusammensetzung ist abhängig von den Diffusionsgeschwindigkeiten in allen Bereichen, von der Reaktionsgeschwindigkeit und von der Stromdichte. Außerdem spielen die Menge an eingesetztem Eisen, also die Kapazität, die Geometrie und schließlich auch Alterungsphänomene eine Rolle.

Durch Variation der Modellparameter lassen sich verschiedene Effekte aufzeigen (vgl. Abb. 3.7-3.9). Wie zuvor beschrieben, scheint die Diffusion im Substrat der Zelle wichtig für

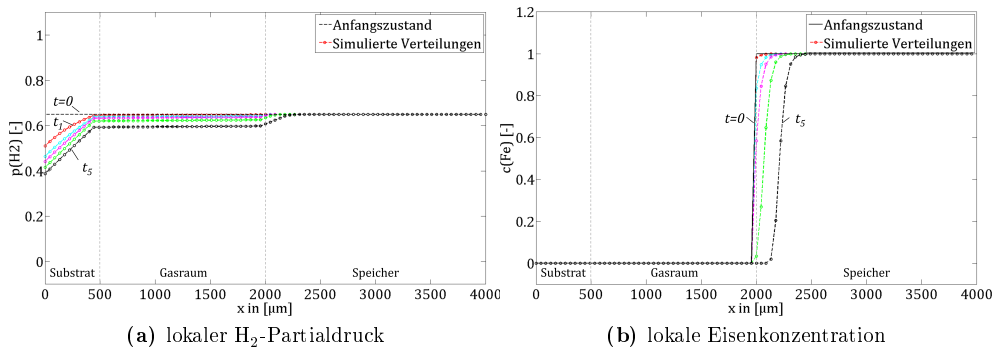


Abbildung 3.7: Simulationsergebnis für die Verteilung a) des H_2 -Partialdrucks und b) der Eisenkonzentration für einen gegenüber Abb. 3.6 verdreifachten Diffusionskoeffizienten im Substrat.

das Betriebsverhalten der Batterie zu sein. Durch eine Verdreifachung der Diffusionsrate im Substrat kann bei sonst gleichen Bedingungen gegenüber dem in Abb. 3.6 gezeigten Fall der Abfall der Konzentration an der Elektrode drastisch reduziert werden, weil die Gasteilchen besser wegdiffundieren können (vgl. Abb. 3.7 a). Der bessere Gasaustausch führt dazu, dass die Konzentration im Gasraum der Batterie stärker absinkt und das Speichermaterial wird früher und zu einem größeren Anteil miteinbezogen (vgl. Abb. 3.7 b).

Ein ähnlicher Effekt ist auch zu beobachten, wenn an Stelle der Erhöhung des Diffusionskoeffizienten die Dicke des Substrats von 500 μm auf ein Drittel reduziert wird (nicht dargestellt). Die Dicke des Gasraums hat aufgrund des sehr hohen Diffusionskoeffizienten keinen wesentlichen Einfluss auf die Gaszusammensetzung.

Die Diffusionsgeschwindigkeit im Speicher und die Speicherkapazität bestimmen, wie schnell der Austausch von Gasteilchen zwischen Gasraum und Speicher abläuft und ab wann die Reaktion an einer Stelle x zum Erliegen kommt. Abb. 3.8 zeigt den Effekt bei Variation jeweils einer der beiden Größen. Erwartungsgemäß führt ein erhöhter Diffusionskoeffizient

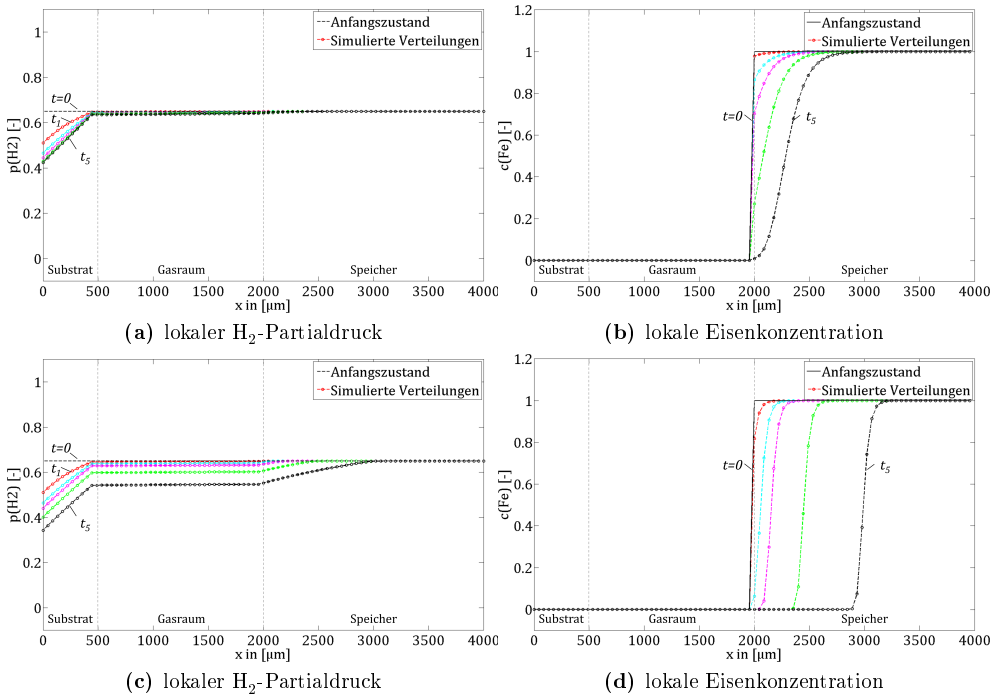


Abbildung 3.8: Simulationsergebnis für die Verteilung des H_2 -Partialdrucks (links) und der Eisenkonzentration (rechts) für einen gegenüber Abb. 3.7 verzehnfachten Diffusionskoeffizienten im Speicher (a, b) und eine um den Faktor 10 geringere Kapazität des Speichers (c, d).

im Speicher zu einer besseren Ausnutzung des Speichers und somit zu einer besseren Pufferung der Atmosphäre. Eine geringere Kapazität hat zur Folge, dass das Speichermaterial

früher abreagiert ist, und die Gasteilchen mit fortschreitender Simulationsdauer weitere Wege diffundieren müssen, um zu reagieren. Auch eine Reduzierung der Dicke des Speichers lässt sich simulieren.

Bei Verwendung der ursprünglichen Parameter spielt sie jedoch keine Rolle da die Diffusion der Gasteilchen auf den äußeren Randbereich an der Grenzfläche zwischen Gasraum und Speicher begrenzt ist. Sie nimmt erst bei hohen Diffusionskoeffizienten und/oder geringen Kapazitäten nennenswerten Einfluss.

Abschließend kann der Einfluss von Alterungsmechanismen wie der Schichtbildung (vgl. Abb. 2.18 c) auf dem Speichermaterial mit dem Modell einfach überprüft werden. Durch Einfügen einer weiteren Domäne zwischen Gasraum und Speichermaterial mit einer deutlich niedrigeren Porosität ($\epsilon = 0.02$) und einer geringen Ausdehnung lässt sich zeigen, dass die langsame Diffusion in der Schicht dazu führt, dass das restliche Speichermaterial abgeschirmt wird (vgl. Abb. 3.9).

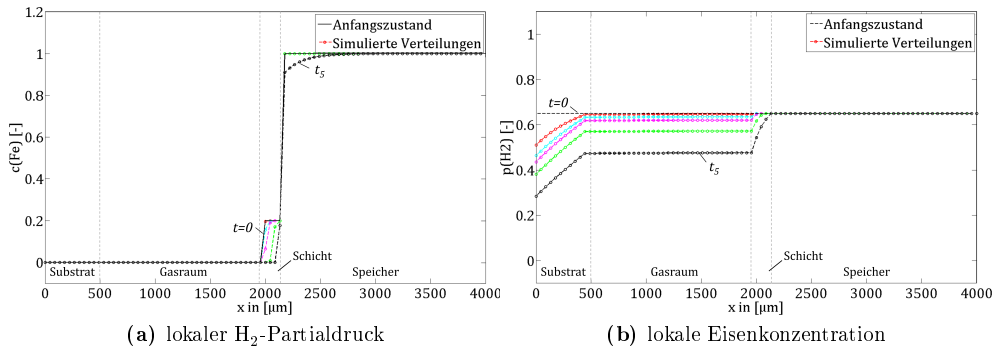


Abbildung 3.9: Simulationsergebnis für die Verteilung a) des H_2 -Partialdrucks und b) der Eisenkonzentration das Modell wie in Abb. 3.6 aber mit einer nicht vollständig abreagierten, dichten Schicht zwischen Gasraum und Speicher.

Unter dem Gesichtspunkt, dass der simulierte Zeitraum aus Gründen der Rechenzeit relativ kurz gewählt werden muss, müssen die Modellparameter zwar in sich konsistent, aber dennoch übertrieben angenommen werden, damit bereits nach kurzer Zeit Effekte zu sehen sind. Die beobachteten Effekte lassen sich vernünftig mit den physikalischen Prinzipien der Batterie begründen. Aufgrund der starken Vereinfachung des Modells und der Annahmen bei der Wahl der Parameter ist eine Aussage über die anliegende Spannung der Batterie allerdings nicht zielführend.

Die vorliegenden Simulationsergebnisse geben Rückschlüsse auf charakteristische und geschwindigkeitsbegrenzende Prozesse der Batterie hinsichtlich Gasdiffusion und Speicherreaktion. Aus den Erkenntnissen können mögliche Lösungsansätze für die Optimierung der Mikrostruktur abgeleitet werden.

Die Porosität und auch die Porengrößenverteilung des Speichers sind wesentliche Faktoren, welche den Diffusionskoeffizienten maßgeblich bestimmen. Dieser entscheidet, wie schnell der Gasaustausch zwischen Speicher und Umgebung stattfindet und wie tief diese Wechselwirkung in den Speicher hineinreicht. Somit bestimmt die Porosität den Nutzungs-

grad des Speichers. Die Kapazität des Speichers bestimmt darüber, wie schnell er erschöpft ist. Sie hängt einerseits mit der Gesamtmasse des Speichers, aber auch mit der Partikelgrößenverteilung zusammen, da ab einer gewissen Partikelgröße auch Festkörperdiffusion eine Rolle spielen kann.

Die Kapazität und die Porosität stellen zwei miteinander konkurrierende Parameter dar, da bei Erhöhung der Porosität die Kapazität leidet und umgekehrt. Abhilfe schafft dabei nur eine Vergrößerung der Speichermasse (Kapazität) bei gleichzeitiger Erhöhung des Speichervolumens, also einer Beibehaltung der guten Diffusionseigenschaften.

Dies ist jedoch derzeit limitiert durch den verfügbaren Bauraum. Prinzipiell kann aber der Gasraum in einem weiten Bereich dimensioniert werden, ohne dass die Leistungsfähigkeit der Batterie signifikant beeinflusst wird, da hier die Diffusion von Teilchen äußerst schnell abläuft. Somit könnten auch längere Diffusionswege in Kauf genommen werden, um den Speicher an einer anderen Stelle als direkt neben der Zelle zu positionieren.

Ein weiterer wesentlicher Faktor sind die Reaktionsraten, welche vermutlich stark von der spezifischen Oberfläche und der Partikelgrößenverteilung im Speichermaterial abhängig sind. Diese beiden Größen sind nicht explizit im hier vorgestellten Modell enthalten und unterliegen einer starken Veränderung während des Betriebs der Batterie und der damit einhergehenden Alterung. Auch der Unterschied der Reaktionsraten der Oxidation und der Reduktion des Speichers ist nicht bekannt und wird daher im Modell nicht explizit berücksichtigt. Die Reduktion (Laden der Batterie) verläuft erfahrungsgemäß deutlich langsamer, sodass dieser Betriebspunkt entscheidend für die Auslegung ist.

Die im Modell auftretende Limitierung des Gastransports im Substrat der Zelle kann auf die hohen angenommen Stromdichten an der Grenzfläche zurückgeführt werden. Bei geringeren Stromdichten müssten um ein Vielfaches längere Simulationszeiträume und Rechenzeit in Kauf genommen werden. Da aus dem Betrieb von Brennstoffzellen sehr hohe Stromdichten bekannt sind, ohne dass eine derartige Limitierung auftritt, scheint die Limitierung der Batterie in erster Linie im Speichermaterial, insbesondere in dessen mikrostrukturabhängiger Diffusionsrate und der materialspezifischen Reaktionsgeschwindigkeit zu liegen.

Die Simulation sagt einen großen Einfluss der Diffusionskoeffizienten in den einzelnen Bereichen der Batterie voraus. Diese sind vorallem abhängig von der Porosität und der Porengrößenverteilung. Ebenfalls sehr wichtig scheinen die Speichereigenschaften wie die Reaktionsraten und die Kapazität. Die Entfernung des Speichers zur Zelle ist im Vergleich dazu deutlich weniger wichtig. Das Modell ist trotz der Einfachheit gut geeignet um die wichtigsten Prozesse in der Batterie zu identifizieren und die Dynamik zu verdeutlichen. Als wesentliche Schlussfolgerung der Modellrechnungen wird im experimentellen Teil der Arbeit besonderes Augenmerk auf die Einstellung der Porosität gelegt.

4 Materialauswahl und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird zunächst anhand der in den Vorversuchen [82] erzielten Ergebnisse eine engere Auswahl aussichtsreicher Materialkombinationen vorgenommen. Mit Hinblick auf die in Kapitel 3 durchgeführten Modellrechnungen für die Mikrostrukturoptimierung findet dann eine Diskussion geeigneter Herstellungsverfahren für die Speichermaterialien statt. Im Anschluss wird die konkrete Vorgehensweise bei der Zyklierung gepresster, foliengegossener und extrudierter Speichermaterialien sowie deren Einsatz in Batterietests geschildert. Das Kapitel schließt mit einer Übersicht der in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Methoden der Probencharakterisierung.

4.1 Speichermaterialien für die ROB

In den Vorversuchen wurden die vom Chemical Looping (CL) bekannten Oxide ZrO_2 , 8YSZ, Y_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , TiO_2 , MgO , CeO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 und MgAl_2O_4 sowie die beim CL als Aktivmaterial in Frage kommenden Materialien Mn_3O_4 und CuO als Stützmatrix dem Eisenoxid Fe_2O_3 beigemischt. Das Verhältnis zwischen Aktivmaterial und Stützoxid wurde mit 70 vol.% zu 30 vol.% konstant gehalten. Die Menge von 30 vol.% basiert auf der Überlegung, eine ausreichende Stützfunktion erzielen zu können, gleichzeitig aber nicht zu viel Kapazität einzubüßen. Proben dieser Materialkombinationen wurden gepresst, gesintert und redoxzykliert [82].

Als Schlussfolgerung aus diesen Experimenten werden die Stützoxide hier anhand ihrer Wechselwirkung mit dem Aktivmaterial in drei Kategorien eingeteilt (vgl. Abb. 4.1).

ZrO_2 ist das einzige der getesteten Oxide, welches in Anwesenheit von Eisenoxid unter den Betriebsbedingungen der ROB chemisch und thermodynamisch inert ist. 8YSZ weist eine geringfügige Reaktivität auf, da Y_2O_3 mit Eisenoxid reagieren kann [34]. Da dies nur in einem geringem Umfang stattfindet, wird 8YSZ dennoch in der inerten Kategorie gelistet.

Die zweite Kategorie bilden Manganoxid und Magnesiumoxid, die aufgrund ihrer ähnlichen Ionenradien zu dem von Fe^{2+} unter Betriebsbedingungen einen Mischkristall (Magnesiowüstit bzw. Manganowüstit, $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{O}$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Mg}$) ausbilden.

In der dritten Kategorie finden sich diejenigen Oxide, die eine Reaktion mit Eisenoxid eingehen. Dabei können sich Mischoxide ausbilden. In den allermeisten Fällen bilden sich solche Oxide aus, die unter ROB Bedingungen stabil sind und Eisenionen binden (Spinelle: z.B. FeAl_2O_4 , FeCr_2O_4 , SiFe_2O_4 , Fe_2TiO_4 oder Perowskite: YFeO_3 , CeFeO_3 , TiFeO_3). Dadurch steht das gebundene Eisen nicht mehr für die eigentliche Speicherreaktion zur Verfügung. Diese Oxide können nicht mehr effizient reduziert werden und führen darüber hinaus auch nicht zu einer ausreichenden Verringerung der Alterungseffekte [95].

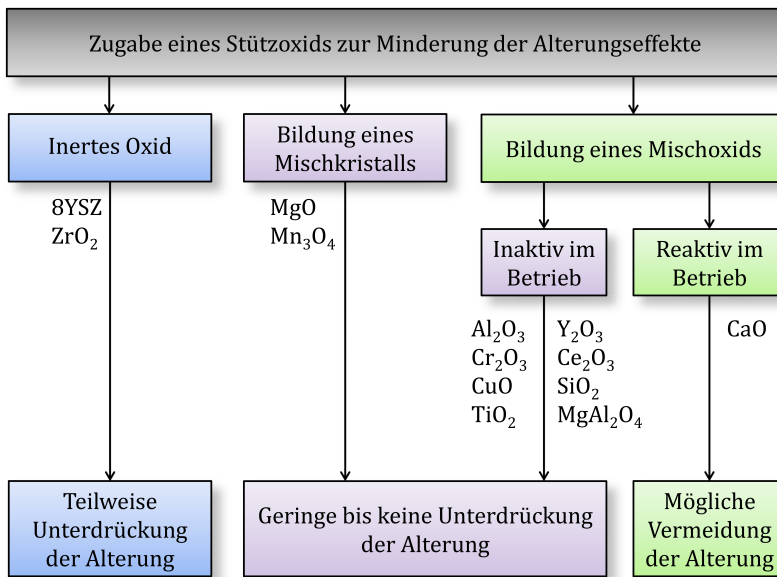


Abbildung 4.1: Einteilung der Stützoxide gemäß ihrer Wechselwirkung im Speicher und ihres qualitativen Einflusses auf die Speicheralterung basierend auf [82].

Eine Ausnahme stellt CaO dar. Im Zusammenspiel mit Eisenoxid bilden sich verschiedene CaFe-Mischoxide, deren Reduktion unter den ROB-Betriebsbedingungen effektiv stattfinden kann. Außerdem wird eine deutliche Verringerung der Alterungseffekte beobachtet [96], vgl. Kapitel 5.

4.1.1 Eisenoxid und ZrO₂ / 8YSZ

Mit 8 mol% Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (8YSZ) ist der meistgenutzte Werkstoff für den Elektrolyten einer SOC. Er weist eine hohe chemische Beständigkeit unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen auf und zeichnet sich bei Temperaturen oberhalb von 700 °C durch eine gute Leitfähigkeit von Sauerstoff-Ionen aus.

Da 8YSZ bereits Anwendung in der SOC findet, liegt es nahe, es als reaktionsträges Stützoxid für Eisen/Eisenoxid zu verwenden. Allerdings existieren Mischphasen von Yttriumoxid und Eisenoxid (z.B. YFeO₃). Einerseits könnte deren Reduzierbarkeit problematisch sein [97] und andererseits könnte der Verlust von Yttrium aus 8YSZ dazu führen, dass dieses an Stabilität verliert.

Es ist keine Verbindung zwischen reinem ZrO₂ und den Eisenoxiden bekannt [98]. Daher ist reines ZrO₂ auch unter Anwesenheit von Eisen inert gegenüber den in der ROB vorliegenden Gaszusammensetzungen und Temperaturen. Im Vergleich zu 8YSZ besitzt ZrO₂ jedoch keinerlei Ionen-Leitfähigkeit. Es ist ungeklärt, ob die ionische Leitfähigkeit von 8YSZ Einfluss auf die Redoxprozesse des Speichermaterials nimmt. Daher wird auch reines ZrO₂ für die Stützfunktion untersucht, zumal es auch deutlich günstiger als 8YSZ ist.

4.1.2 Eisenoxid und CaO / CaCO₃

Die Verwendung von Calciumoxid als Stützmaterial bietet sich aus mehreren Gesichtspunkten an. Zunächst ist es ein sehr kostengünstiges und leicht verfügbares Material. Durch die geringe Dichte ist bei der Zugabe von 30 vol.% der Kapazitätsverlust gegenüber reinem Eisenoxid nicht so groß wie bei der Verwendung von ZrO₂-basierten Stützmaterialien. Der wichtigste Unterschied ist jedoch, dass CaO nicht inert ist, sondern stattdessen in Abhängigkeit des O₂-Partialdrucks verschiedene Mischoxide mit Eisen ausbildet [99–103]. In Abb. 4.2 sind die Phasenlagen der verschiedenen Calcium-Eisenoxide dargestellt.

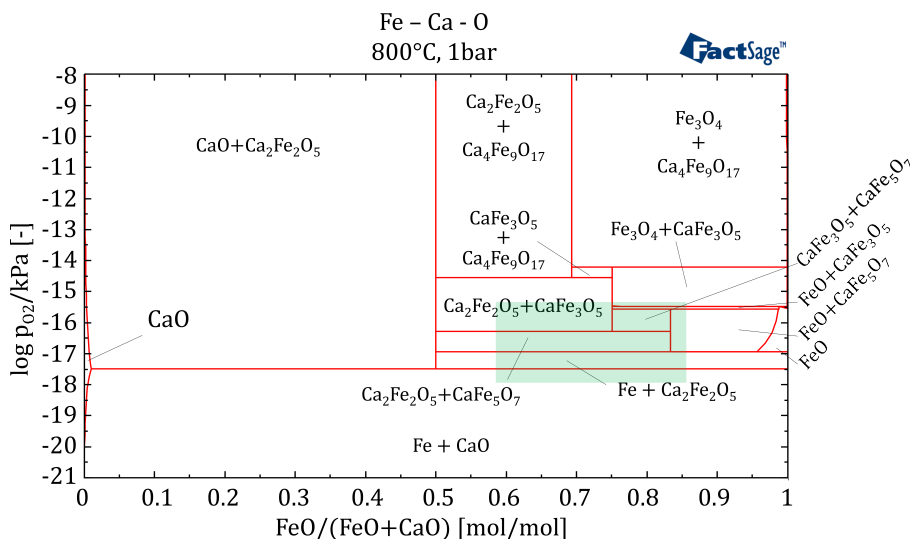


Abbildung 4.2: Phasen zwischen CaO und FeO in Abhängigkeit des O₂-Partialdrucks bei 800 °C und bei 1 bar Gesamtdruck, gerechnet mit der GTOX Datenbank, FactSage [104]. Der für den Betrieb der ROB relevante Bereich ist hervorgehoben.

In der Literatur erhalten die Mischoxide CaFe₂O₄ und Ca₂Fe₂O₅ die größte Aufmerksamkeit, vermutlich weil sie über einen sehr großen Bereich des Sauerstoffpartialdrucks und insbesondere an Luft stabil sind [105–110]. Anhand des Phasendiagramms sind unter Berücksichtigung des ROB-Fensters jedoch die Phasen CaFe₃O₅ und CaFe₅O₇ von Interesse, welche in der Literatur nur wenig Beachtung erfahren.

Insbesondere die Phase CaFe₃O₅ ist für den Einsatz in der Batterie vielversprechend wegen der vollen Ausnutzung des ROB Fensters zu hohen O₂-Partialdrücken sowie der hohen reversiblen Kapazität für O²⁻-Ionen von 22.3 gew.% (vgl. Tab. 2.6). Gegenüber CaFe₅O₇ mit einer nahezu identischen Kapazität ist die Stützwirkung und somit die Alterungsbeständigkeit wahrscheinlich verbessert.

Der Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Eisenoxid in der Anwesenheit von Calciumoxid ist ein anderer als bei reinem Eisenoxid. In der Literatur wurde der Einfluss von CaO auf die Reduzierbarkeit von Eisenoxiden untersucht [111–113]. CaO wird eine destabilisierende

Wirkung auf die Wüstitphase (FeO) zugesprochen, sodass der limitierende, diffusionsgesteuerte Schritt der Eisenbildung aus FeO entfällt und sich Eisen direkt bilden kann. Dies hat den Effekt, dass eine diffusionsgesteuerte Schichtbildung unterdrückt werden könnte. Allerdings bildet sich auch die Mischphase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, welche sich weniger gut reduzieren lässt. Laut [114] stabilisiert CaO die Fe^{3+} -Ionen im Wüstit und somit die Phase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, welche einen niedrigeren Zersetzungsdruck als Wüstit aufweist. In der ROB könnte dies die Spannungsniveaus und die Kinetik gegenüber dem mit ZrO_2 oder YSZ stabilisierten System verändern.

4.2 Ausgangsstoffe

Als Ausgangsstoff für das Aktivmaterial des Speichers dient in dieser Arbeit Eisenoxid (Fe_2O_3) der Firma Linox GmbH, Deutschland. Für die Stützmatrix werden 8YSZ, ZrO_2 , CaO und CaCO_3 verwendet. Eine Übersicht der Eigenschaften der pulverförmigen Ausgangsmaterialien findet sich in Tab. 4.1.

Tabelle 4.1: Eigenschaften der verwendeten Ausgangsmaterialien.

Material	Hersteller/Lieferant	Partikelgröße d_{10}, d_{50}, d_{90} [μm]	BET Oberfläche [m^2/g]
Fe_2O_3	Linex GmbH, Deutschland	5, 18, 63	3
8YSZ	UCM GmbH, Deutschland	0.5, 0.7, 1	18
ZrO_2	Atech GmbH, Deutschland	0.5, 0.6, 0.9	16
CaO	Sigma Aldrich Corp., USA	15, 25, 40	2
CaCO_3	Sigma Aldrich Corp., USA	15, 27, 41	0.1

Die Partikelgrößenverteilung der Materialien ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung des verwendeten Eisenoxids ist bimodal. Die vorliegenden Partikelgrößen umfassen einen größeren Bereich als die der Stützoxide.

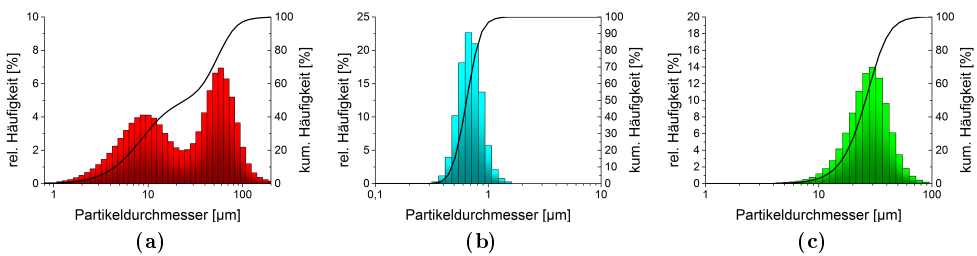


Abbildung 4.3: Darstellung der Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Materialien a) Fe_2O_3 b) 8YSZ und c) CaO.

Die Verteilung von ZrO_2 ist zu der von 8YSZ sehr ähnlich. Dies gilt auch für CaCO_3 und CaO, sodass diese Partikelgrößenverteilungen nicht explizit abgebildet sind. CaCO_3 wird in dieser Arbeit verwendet, da es deutlich einfacher zu handhaben ist als CaO, welches eine starke Base und zudem extrem hydrophil ist, sodass es schnell mit Luftfeuchtigkeit

zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagiert. Durch die Zerfallsreaktion von CaCO_3 zu CaO und CO_2 oberhalb von $600\text{ }^\circ\text{C}$ führt die Verwendung von CaCO_3 zu einer erhöhten Porosität der Proben, was durchaus erwünscht ist. CaO wird nur für die Synthese von CaFe_3O_5 verwendet.

4.3 Synthese der reinen CaFe_3O_5 -Phase

Zwischen Eisenoxid und Calciumoxid bilden sich eine Reihe von Mischphasen aus (vgl. Abb. 4.2). Hierbei ist die Phase CaFe_3O_5 für den Einsatz besonders interessant, weil sie einen guten Kompromiss zwischen Speicherkapazität und Zyklenstabilität darstellt. Für eine detaillierte Charakterisierung soll sie daher zunächst in möglichst reiner Form synthetisiert werden.

Die Synthese des Speicherwerkstoffs CaFe_3O_5 zum Zweck der genaueren Charakterisierung erfolgt mittels Feststoffsynthese. Dazu werden die Ausgangsstoffe Fe_2O_3 und CaO in einer Planetenmühle (PM400, Retsch GmbH, Deutschland) für bis zu 120 h intensiv miteinander vermahlen. Hierzu dienen ein Stahlbehälter und Mahlkugeln aus Stahl mit einem Durchmesser von 2 mm und 5.5 mm. Der Mahlprozess hat zur Folge, dass sich die Partikel der Pulvermischung verkleinern und enger miteinander in Kontakt kommen. Bei langen Mahldauern kann sich sogar die Kristallstruktur ändern und das Material geht in den amorphen Zustand über.

Im Anschluss an den Mahlprozess erfolgt eine Wärmebehandlung für 15h bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Atmosphäre aus $\text{Ar-4\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$, welche gemäß des Phasendiagramms zur Ausbildung der erwünschten Phase führen sollte. Zu diesem Zweck kommt ein horizontaler Rohrofen (RS 120/750/13, Nabertherm GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Der Aufbau des eigens dafür aufgebauten Teststands ist in Abb. 4.4 gezeigt.

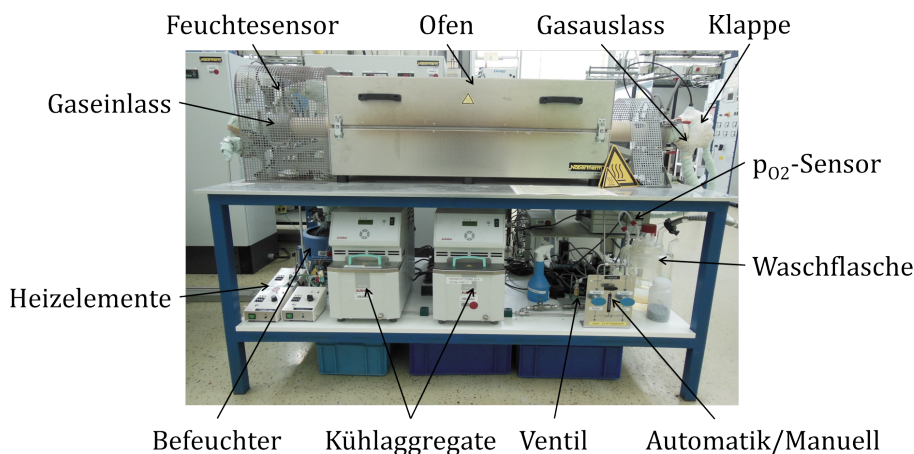


Abbildung 4.4: Abbildung des für die Synthese von CaFe_3O_5 verwendeten Ofens.

Während des Abkühlens wird der H_2O -Gehalt des Gases graduell reduziert, bis das Gas bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ nur noch $1\text{ vol.}\%$ H_2O enthält. Ab $570\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt die Kühlung möglichst schnell unter trockenem $\text{Ar-4}\%$ H_2 , damit eine weitere Phasenumwandlung kinetisch gehemmt ist. Zum Nachweis der Phasenreinheit wird die Röntgendiffraktometrie (XRD, x-ray spectrometry) und die Mössbauerspektrometrie benutzt (vgl. Abschnitte 4.9.4 und 4.9.5). Anschließend wird das Pulver reduziert. Der Reduktionsverlauf wird mittels Thermogravimetrie und Mössbauerspektrometrie nachverfolgt.

Das Mahlen von Pulvern unter hohem Energieeintrag erlaubt die Materialsynthese mit einer hohen Phasenreinheit. Da aber mit dieser Methode nur geringe Mengen an Material aufbereitet werden können, werden die meisten Proben in dieser Arbeit auf andere Art und Weise, zumeist durch Foliengießen hergestellt. In den Speichermaterialien mit einer auf Zirkoniumdioxid basierenden Stützmatrix dient das $\text{ZrO}_2/8\text{YSZ}$ als Abstandshalter für die Eisenpartikel, und es kommt nicht zu einer Ausbildung von Mischphasen zwischen Eisen und Zirkonium. Daher ist für solche Proben die Verwendung der Planetenmühle ohnehin nicht zwingend erforderlich.

4.4 Herstellung des Speichermaterials

Die Herstellung der Speicherbauteile und Modellproben erfolgt durch die Verarbeitung von Pulvern zu kompakten Bauteilen. Dazu werden die Ausgangspulver (vgl. Abschnitt 4.2) in einem geeigneten Verhältnis gemischt und/oder gemahlen. Für die Kombination von Fe_2O_3 und dem Zirkoniumbasierten Stützoxid beträgt das Mischungsverhältnis konstant $70:30\text{ vol.}\%$. Bei der Verwendung von CaCO_3 wird eine stöchiometrische Mischung angestrebt, die zu CaFe_3O_5 führt. Das Mischen erfolgt üblicherweise im Kunststoffbehälter (PE-Flasche) in einem Taumelmischer (WAB AG, Schweiz) unter Beigabe von Mahlkugeln (Stahl, 5.5 mm). Die Pulver werden mindestens eine Stunde lang homogenisiert und durchmischt. Diese Vorgehensweise lässt die ursprüngliche Partikelgrößenverteilung unverändert und ist in den meisten Fällen ausreichend.

Das Formgebungsverfahren hat erheblichen Einfluss auf die mögliche Geometrie und die Mikrostruktur eines Bauteils. Abhängig vom gewählten Verfahren sind die erzielbare Homogenität, die Partikelgrößen, die Porengrößenverteilung und die Porosität unterschiedlich. In dieser Arbeit kommen für die Formgebung der Speicherbauteile die Verfahren Trockenpressen, Foliengießen und Extrusion zur Anwendung. Diese Verfahren sind im Bereich der Fertigung von keramischen Bauteilen erprobt und etabliert [115]. In Abb. 4.5 ist jedes der erwähnten Herstellungsverfahren schematisch dargestellt.

4.4.1 Uniaxiales Trockenpressen

Das Trockenpressen ist die einfachste Methode, um aus einem Pulver ein kompaktes Bauteil zu erhalten. Ein Pulver oder eine homogene Pulvermischung wird dazu in eine Pressform (Matrize) eingefüllt. Mittels eines Stempels wird das in der Form befindliche Pulver kompaktiert. In dieser Arbeit werden aus $0.5\text{--}0.8\text{ g}$ Pulver zylindrische Proben mit einem

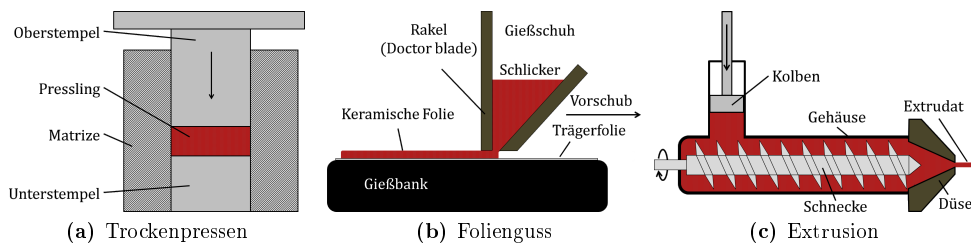


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der verwendeten Herstellungsverfahren a) Trockenpressen, b) Folienguss und c) Extrusion.

Durchmesser von 10 mm und einer Dicke zwischen 2-15 mm hergestellt. Dabei kommt eine Laborpresse der Paul-Otto Weber GmbH, Deutschland zum Einsatz. Der applizierte Druck liegt zwischen 120 und 190 MPa.

Von allen hier behandelten Herstellungsverfahren verfügen gepresste Proben über die höchste Dichte und die geringste Porosität nach dem Sintern (vgl. Kapitel 5). Die Porosität kann jedoch variiert werden, indem zu der Pressmasse Porosierungsmittel (z.B. Reisstärke) hinzugefügt werden, welche während des Sinterns ausbrennen.

4.4.2 Folienguß

Das Foliengießen ist ein Prozess für die Herstellung großflächiger, meist keramischer Bauteile mit geringer Dicke [116]. Die Dicke der erzeugten Bauteile liegt üblicherweise zwischen einigen Mikrometern bis hin zu einem Millimeter. Der Herstellungsprozess kann kontinuierlich betrieben werden und hat daher ein großes Potential für die kommerzielle Herstellung von Substraten der anoden- und der metallgestützten SOFC [115].

Bei diesem Herstellungsverfahren werden die pulverförmigen Ausgangsstoffe zunächst mit organischen Lösungsmitteln, Dispergierern, Plastifizierern und Bindern vermischt, homogenisiert und entgast. Die in dieser Arbeit zu Anwendung kommenden Rezepte stammen aus Arbeiten zur Herstellung von Anodensubstraten ($\text{NiO} + 8\text{YSZ}$) [116].

Eine detaillierte Angabe der Zusammensetzung der verwendeten Schlicker befindet sich im Anhang A.2. Eine Variation der Pulver erfordert üblicherweise eine Anpassung des Schlickers, da unterschiedliche Dichten, spezifische Oberflächen und Oberflächenladung der Pulver durch das Bindersystem berücksichtigt werden müssen. Für die vorliegenden Pulver genügt eine geringfügige Variation der Lösungsmittelmenge.

Der hergestellte flüssige Schlicker wird dann im sogenannten Doctor-Blade Verfahren auf einer auf der Gießbank (Johann Fischer GmbH & Co. KG, Deutschland) eingespannten, polymeren Trägerfolie aufgebracht. Die Einstellung des Spalts zwischen der Folie und der Rakel (Doctor Blade) bestimmt dabei die Dicke der entstehenden Schicht. Für die angestrebte Dicke der Folie von 1 mm ist eine Spaltdicke zwischen 1.7 und 1.9 mm nötig. Die Schlickerzusammensetzung, das Gieß- und das Trocknungsverhalten sowie die Gießgeschwindigkeit sind von entscheidender Bedeutung für homogene und rissfreie Bauteile.

Nach dem Vergießen bei einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 250 mm/min und der anschließenden langsamen Trocknung bei Raumtemperatur entweichen die Lösungsmit-

tel und es bleibt eine gut handhabbare, plastische Folie mit geringer Festigkeit zurück. Aus dieser maximal 1 mm dicken Folie werden dann stäbchenförmige Proben der Abmessungen $45 \times 5 \text{ mm}^2$ ausgestanzt (vgl. Abschnitt 5.2.1).

4.4.3 Extrusion

Da Foliengießen für Bauteile mit einer Dicke von mehr als 1 mm nicht geeignet ist, wird auch die Extrusion von Bauteilen näher untersucht. Zum Einsatz kommt ein Einschnckenextruder (Haake Rheomex, Thermo Scientific, Inc., USA). Die Extrusionspasten bestehen aus den Pulvern, welche lediglich mit Methylcellulose als Binder gemischt und anschließend mit Wasser verknetet werden.

Die Zusammensetzung ist im Anhang (vgl. A.2) angegeben. Das Verhältnis des Pulvers zu Binder und Wasser entscheidet über die Extrudierbarkeit, den Verzug, die Schwindung und das Auftreten von Defekten wie Rissen im extrudierten Bauteil. Die Düse bestimmt die Geometrie der extrudierten Bauteile. Im vorliegenden Fall wurden Düsen mit einer Abmessung von $3 \times 5 \text{ mm}^2$ und $2 \times 5 \text{ mm}^2$ verwendet. Die damit extrudierten Speicherelemente sind auf die Nuten im Interkonnektor angepasst (vgl. Abschnitt 5.2.1).

4.5 Sintern

Nach der Formgebung liegen die Bauteile in einem gut handhabbaren Zustand vor. Für einen ausreichenden Zusammenhalt, für die mechanische Festigkeit und für definierte Porosität und Partikelgrößen müssen die Bauteile entbindert und gesintert werden. Das Entbindern erfolgt bei allen Bauteilen ohne einen gesonderten Schritt während der Heizphase des Sinterns. Als Sintern bezeichnet man die thermische Behandlung eines Pulvers oder Körpers, welche zur Verdichtung desselben führt, ohne dass die Schmelztemperatur der Hauptkomponente erreicht ist. Die am Sinterprozess beteiligten Mechanismen sind detailliert in der Literatur beschrieben [117].

Im Anfangsstadium kommt es zu einer Umordnung der Partikel, zur Ausbildung von Materialbrücken (Sinterhalse) und zum Abbau von Spannungen und Versetzungen aus dem Formgebungsprozess. Eine Schwindung des Bauteilvolumens tritt in diesem Stadium kaum auf.

Während der Mittelphase des Sinterns verdichtet sich das Material zunächst, indem die Fest/Gas-Grenzflächen (freie Kornoberfläche) zugunsten von Fest/Fest-Grenzflächen (Ausbildung neuer Korngrenzen) abnehmen. Gleichzeitig kommt es zu Kornwachstum, Poreneliminierung aber auch zu einem ersten Porenwachstum, wodurch die Grenzflächen weiter schrumpfen. Während dieser Phase findet die wesentliche Schwindung statt.

Im Endstadium kommt es weiterhin zu Kornwachstum und Porenvergrößerung. Es bilden sich geschlossene isolierte Poren aus. Das Material schwindet kaum noch, steigert aber seine mechanische Festigkeit.

Die beim Sintern beteiligten Prozesse des Materialtransports sind in Abb. 4.6 anhand eines einfachen Zweikorn-Modells veranschaulicht [117].

Die Triebkraft für die Transportvorgänge ist immer ein Unterschied im chemischen Potential, also das Bestreben des Materials nach einer Minimierung der freien Enthalpie. Eine

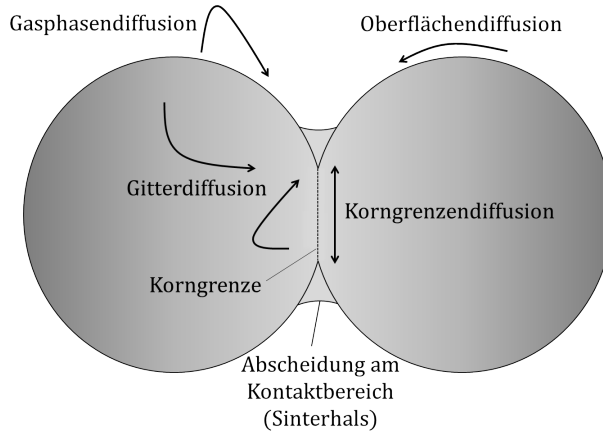


Abbildung 4.6: Darstellung der am Sintervorgang beteiligten Prozesse des Materialtransports während des keramischen Brands.

Sinterhalsbildung tritt dann ein, wenn die Energie der entstehenden Grenzfläche kleiner ist, als der Betrag der freigesetzten Oberflächenenergie [118]. Die Poreneliminierung, das Korn- und das Porenwachstum lassen sich damit begründen, dass stärker gekrümmte Oberflächen einer größeren Grenzflächenenthalpie besitzen als weniger stark gekrümmte Oberflächen. Dieser Sachverhalt ist vereinfacht in der Kelvin-Thomson-Gleichung (Gl. 4.1) beschrieben, welche die Dampfdruckdifferenz (Triebkraft) einer Spezies mit der Oberflächenkrümmung verknüpft.

$$\frac{\Delta p}{p_0} = 2 \frac{\gamma_0}{r} \frac{V_M}{RT} \quad (4.1)$$

Darin sind $\Delta p/p_0$ die normierte Differenz des Dampfdrucks, γ_0 die Oberflächenenergie, r der Krümmungsradius der Korngrenzen, V_M das molare Volumen der verdampfenden Spezies, R die allgemeine Gaskonstante, und T die Temperatur. Verdampfungs- und Kondensationsprozesse spielen jedoch für die meisten Keramiken nur bei sehr hohen Sintertemperaturen eine nennenswerte Rolle.

Die in Abb. 4.6 dargestellten Prozesse sind thermisch aktiviert. Dabei ist die Aktivierungsenergie für die Oberflächen- und Korngrenzendiffusion am geringsten, gefolgt von der Gitterdiffusion. Der Massetransport geht mit dem entgegengesetzt verlaufenden Transport von Leerstellen einher. Dabei ist die Leerstellendichte um Poren (Leerstellenquelle) erhöht und an Korngrenzen bzw. an der Oberfläche (Leerstellensenke) niedrig.

Da der Materialtransport durch Korngrenzen- und Gitterdiffusion stattfindet, kann Gl. 4.1 zu der Gibbs-Thomson Gleichung (Gl. 4.2) umformuliert werden, welche die Leerstellenkonzentration mit der Oberflächenkrümmung verbindet.

$$\frac{\Delta c}{c_0} = -2 \frac{\gamma_0}{r} \frac{a^3}{kT} \quad (4.2)$$

Darin bezeichnet c die Leerstellenkonzentration, a^3 das Volumen einer Leerstelle und k die Boltzmannkonstante. Aus beiden Gleichungen geht hervor, dass die Triebkraft für kleine Partikel bzw. Poren aufgrund ihrer stärkeren Krümmung höher ist und der Sinterprozess damit leichter und schneller ablaufen kann.

In der vorliegenden Arbeit werden die Bauteile nicht bis zur vollen Dichte gesintert, sondern ein Kompromiss zwischen guter mechanischer Festigkeit und weiterhin großer Porosität und großer spezifischer Oberfläche angestrebt. Um dies zu erreichen, wird die Sintertemperatur relativ niedrig im Bereich von 900-1000 °C gewählt. Die Speichermaterialien auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ werden üblicherweise bei 1000 °C und das Material mit ZrO_2 oder 8YSZ als Stützoxid bei 900 °C gesintert. Die Sinterdauer beschränkt sich auf drei Stunden.

4.5.1 Dilatometrie

Aufschluss über das Sinterverhalten eines Materials gibt die Sinterkurve. Diese wird in einem Dilatometer erfasst. Dazu wird eine gepresste Probe mit einer konstanten Heizrate bis zur erwünschten Sintertemperatur (und darüber hinaus) erhitzt. Dabei wird die Längen- oder Volumenänderung der Probe gemessen.

Aus der Änderung dieser Größen können die Sintereigenschaften, also das Sinterintervall, die Sinterrate und die Schwindung bestimmt werden. Zur Anwendung kommt ein Dilatometer 402 C der Firma Netzsch Gerätebau GmbH. Die maximale Temperatur, bis zu der die Sintereigenschaften bestimmt werden, liegt bei 1200 °C.

4.6 Redoxzyklentests

Nach der Charakterisierung der Proben (vgl. Abschnitt 4.9) werden die verschiedenen hergestellten, gesinterten Speichermaterialien aller Zusammensetzungen wiederholt reduziert und oxidiert, um das Alterungsverhalten zu untersuchen. Dies erfolgt in einem horizontalen, tubularen Redoxofen (Carbolite Ltd, UK) am Institut für Energie- und Klimatechnik 2 (IEK-2). In dem Ofen werden dabei die atmosphärischen Bedingungen simuliert, die auch in der ROB herrschen (800 °C bei gezielter Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich von 10^{-18} – 10^{-20} bar). Der Aufbau ist mit dem des in Abb. 4.4 beschriebenen Ofens vergleichbar.

Aus Sicherheitsgründen kann bei den Versuchen kein reiner Wasserstoff verwendet werden. Daher wird Argon mit 2 vol.% H_2 verwendet. Zur Einstellung reduzierender Bedingungen wird dieser Mischung 0.2 vol.% Wasserdampf und zur Einstellung oxidierender Bedingungen 7 vol.% Wasserdampf zugefügt. Damit sind die Verhältnisse zwischen Wasserstoff und Wasserdampf und die vorherrschenden O_2 -Partialdrücke bei 800 °C denen in der ROB angepasst.

Die Reduktion und die Oxidation wird bei konstanter Temperatur jeweils 10 h lang durchgeführt (Halbzyklus), um eine möglichst vollständige Reaktion zu gewährleisten. In der ROB herrscht kein Gasfluss und sowohl die Speicher- als auch die Zellreaktion laufen diffusionsgesteuert ab. Daher ist die Flussrate im Ofen durch einen Flussregler auch auf ein Minimum von 10 Nl/h (273.15 K, 101.325 kPa) begrenzt. Ein minimaler Gasfluss durch den Ofen ist nötig, um während eines Halbzyklus jeweils eine konstante Zusammensetzung der

Atmosphäre zu garantieren. Durch den geringen Gasfluss ist auch die maximal mögliche Probenanzahl bzw. -masse, die gleichzeitig redoxzykliert werden kann auf ca. 3 g begrenzt. Die Proben wurden innerhalb des Ofens auf einer Platte aus Al_2O_3 platziert und gerade angeströmt.

4.7 Thermogravimetrie

Für die Thermogravimetrie wird das synthetisierte Pulver in einen Tiegel aus Al_2O_3 eingebracht und unter Synthesebedingungen bis auf 800 °C erhitzt. Dann wird auf trockenes Gas umgeschaltet und der Reaktionsverlauf verfolgt. Für die Mößbaueranalyse werden 200 mg CaFe_3O_5 mit 1000 mg Bornitrid vermischt und zu vier Tabletten (16 mm, 300 mg) gepresst. Diese Tabletten werden dann für unterschiedliche Zeitdauer reduziert, bevor Mößbauerspektren erfasst werden (vgl. Abschnitt 5.6.1).

Mittels Thermogravimetrie (TG) wird die Reaktionsgeschwindigkeit an gesinterten Bauteilen oder synthetisierten Pulvern gemessen. Dazu werden die Proben in einem Ofen reduziert und oxidiert und dabei die Gewichtsab- bzw. zunahme aufgezeichnet. Für gesinterte Proben erfolgen diese Messungen am IEK-2, wo die Proben im Ofen an Nickeldraht aufgehängt werden. Die Durchführung der Experimente geschieht mit einem trockenem bzw. mit einem mit 7 vol.% H_2O befeuchtetem Strom aus Ar-2\%H_2 mit einem Volumenstrom von 10 Nl/h .

Die Messungen am Pulver finden am IEK-1 statt, wo das Pulver in flachen Tiegeln aufliegt. Die Bedingungen während der Oxidation und der Reduktion entsprechen denen im Redoxofen. Die TG Messung an den Pulvern ist zusätzlich mit der Differenz-Thermoanalyse (DTA) oder Differenzkalometrie (DSC) gekoppelt. Dabei können Wärmeströme, die die Probe mit der Umgebung austauscht, analysiert und somit eventuelle Phasenumwandlungen identifiziert werden. Aufgrund einer anderen Infrastruktur wird für diese Versuche Ar-4\%H_2 verwendet.

4.8 Batterietests

Für die Messung des Betriebsverhaltens der ROB eignen sich Batterietests und Einzelltests. Die gegenüber den Batterietests deutlich einfachere Messung von Einzelzellen wurde im Rahmen des Projekts im IEK-9 angestrebt, jedoch stand der entsprechende Messaufbau während der gesamten Arbeit nicht zur Verfügung. Zelltests wären wegen des einfachen Messaufbaus die schnellste Methode die direkte Wechselwirkung des Speichermaterials mit der Zelle zu untersuchen. Außerdem ließen sich Messparameter schnell und flexibel ändern. Diese Wechselwirkungen müssen stattdessen in den deutlich komplizierteren Batterietests untersucht werden.

Batterietests sind in dieser Arbeit das Mittel zur Wahl, genaue Daten für die Betriebsweise einer ROB zu erheben. Die Batterietests finden am IEK-3 statt. Es kann sowohl das Verhalten der Zelle (rSOC) als auch das der Speicher genauer untersucht werden. Neben den elektrochemischen Daten können aus der anschließenden Post-Mortem Analyse der Batterie Rückschlüsse auf das Alterungsverhalten und das optimale Batteriedesign gezogen werden.

Für den Aufbau wird, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, ein Jülicher SOFC-Shortstack des F-10 (Zellfläche $10 \times 10 \text{ cm}^2$) Designs modifiziert, indem die Interkonnektoren brenngasseitig mit Nuten versehen werden. In diese Nuten werden insgesamt ca. 20 g Speichermaterial pro Zelle eingebracht. Ein Interkonnektor mit Speichern ist in Abb. 4.7 a) gezeigt.

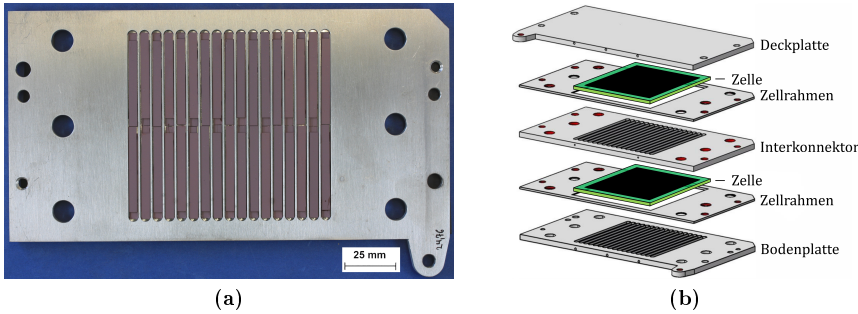


Abbildung 4.7: a) Bodenplatte einer ROB mit foliengegossenen Eisenoxid-Speichern in den Nuten und b) Abfolge der Blechteile und Zellen in einem ROB-F10-Shortstack. Nicht dargestellt sind die Nickelnetze und das Glaslot, vgl. Abb. 2.8

Der Shortstack besteht aus zwei Wiederholeinheiten (Abb. 4.7 b). Die weitere Vorgehensweise der Assemblierung verläuft analog zu der Herstellung einer SOFC (Abschnitt 2.2.2) und findet am Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA-1) statt. Die fertig aufgebaute Batterie wird im IEK-3 in den Teststand eingebaut.

4.8.1 Testdurchführung

Die Testdurchführung erfolgt am IEK-3 in einem modifizierten Teststand, der es ermöglicht, die oxidkeramische Batterie unter stehender Atmosphäre zu betreiben. Abb. 4.8 zeigt den schematischen Aufbau des Teststandes.

Durch das Absperrventil kann die ROB mit stehender Atmosphäre betrieben werden. Gleichzeitig sorgt die parallel angeordnete Kapillare eingestellte leichte Überdruck dafür, dass bei einer möglicherweise auftretenden Leckage keine Luft in das System dringen kann. Nach dem Einbau der Batterie in den Teststand wird diese für 100 h bei 850°C gefügt, sodass die Glasdichtungen auskristallisieren [119]. Dabei wird außerdem die Brennstoffelektrode aktiviert (Reduktion von NiO zu Ni) und die Batterie geladen (Reduktion des Aktivmaterials). Dann beginnt die elektrochemische Charakterisierung.

Um Effekte, die vom Speichermaterial stammen, von solchen, für die die Zellen verantwortlich sind, zu trennen, wird vor Beginn des ROB-Betriebs ein Kennlinienfeld der beiden Zellen aufgenommen. Dabei wird für verschiedene Temperaturen unter Brennstoffzellen- und Elektrolysebedingungen die Spannung in Abhängigkeit der Stromdichte gemessen. Anschließend beginnt der ROB-Betrieb. Dazu wird der Gasraum der Batterie abgeschlossen und zunächst in manuellem Betrieb Zyklen mit Stromdichten bis zu 300 mA/cm^2 gefahren. Dabei wird die mögliche Zyklendauer bestimmt, indem die Zeit erfasst wird, ab der die

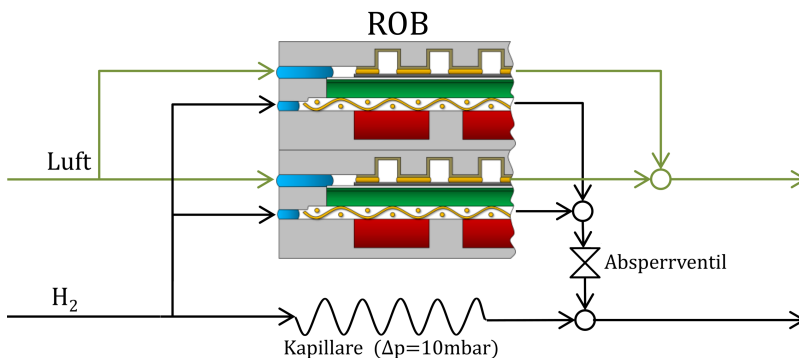


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Teststandes für Batterietests im Ofen unter stehender Atmosphäre.

Spannung der Batterie stark ab- oder zunimmt (vgl. Abschnitt 5.5). Nachdem feststeht, wie lange ein Zyklus bei einer definierten Stromdichte dauert, kann zum vollautomatischen ROB-Betrieb übergegangen werden. Es werden pro Batterie mindestens 200 Zyklen angestrebt, um Aussagen über die Zyklenbeständigkeit des Speichermaterials zu erhalten.

4.8.2 Post-Mortem Analyse

Wenn die geforderte Zyklenzahl erreicht ist oder wenn die Batteriespannung unterhalb einen kritischen Wert fällt, wird der Test beendet und die Nachuntersuchung begonnen. Dazu wird die Batterie aus dem Teststand ausgebaut, anschließend Lage für Lage auseinandergebaut und mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden nachuntersucht (Abschnitt 4.9). Dabei liegt ein besonderer Fokus auf der mikrostrukturellen Veränderung und der Oberflächenbeschaffenheit der Speicherelemente. Gleichzeitig können eventuelle Wechselwirkungen der Speicherelemente mit dem Interkonnektorstahl untersucht und Verbesserungsmöglichkeiten des Batteriedesigns identifiziert werden.

4.9 Analysemethoden

4.9.1 Laserdiffraktion

Die Kenntnis der Partikelgrößenverteilung ist von Vorteil, um die Ausgangsstoffe zu charakterisieren, aber auch, um den Einfluss der Herstellungsverfahren und der Sinterschritte nachvollziehen zu können. Für die Messung kommt das Laserdiffraktometer LA-950-V2 (Horiba Ltd., Japan) zum Einsatz. Der dabei verwendete rote Laser besitzt eine Wellenlänge von 650 nm. Bei der Messung durch Laserdiffraktion werden Partikel des zu untersuchenden Materials in Suspension gebracht und durch Rühren fein verteilt. Agglomerate werden durch Ultraschallbehandlung zerstört. Die sich in der Messzelle befindlichen Partikel streuen parallel einfallendes Laserlicht in Abhängigkeit der Partikelgröße. Anhand der gemessenen

Intensität der gestreuten Strahlung auf einem Detektor können Rückschlüsse auf die Partikelgrößenverteilung gezogen werden [120].

Die Methode unterliegt einigen Limitierungen. Der zur Anwendung kommenden Fraunhofermethode wird nachgesagt, Partikelgrößen unterhalb eines Durchmessers von dem Fünffachen der Wellenlänge des Lasers nicht korrekt zu erfassen. Außerdem führt jede Abweichung von der Kugelform der Partikel zu weiteren Ungenauigkeiten [121]. Die tatsächliche Partikelgrößenverteilung kann demnach erheblich von der aus den Messdaten errechneten Größenverteilung abweichen und muss durch andere Methoden z. B. durch Rasterelektronenmikroskopie ermittelt werden. Die Methode der Laserdiffraktion ist aber aufgrund ihrer Schnelligkeit und Robustheit gut dazu geeignet, ähnlich geformte Partikel mit ähnlicher Herstellung untereinander zu vergleichen.

4.9.2 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird in dieser Arbeit dazu benutzt, um hochauflösende Bilder der Mikrostruktur in starken Vergrößerungen zu erhalten. Dabei können die Bilder sowohl Auskunft über die Mikrostruktur geben, als auch Informationen über die chemische Zusammensetzung enthalten. Die Analyse der Proben erfolgt in der Vakuumkammer der Mikroskope (Ultra55, Zeiss AG, Deutschland oder TM3000, Hitachi Ltd., Japan).

In dem zwischen der Anode und der Glühkathode der Mikroskope herrschenden elektrischen Feld werden Elektronen beschleunigt. Durch ein System aus elektromagnetischen Linsen werden die Elektronen zu einem Strahl gebündelt, auf die zu untersuchende Probe fokussiert und diese abgerastert (Primärelektronen). Diese Elektronen wechselwirken mit den Elektronen der Atome und Ionen der Probe durch elastische oder inelastische Streuung.

Sekundärelektronen (SE) entstehen durch inelastische Streuung der Primärelektronen. Sie haben eine verhältnismäßig niedrigere Energie und somit erreichen nur die SE aus den Bereichen nahe der Oberfläche den Detektor. Somit enthält das SE Bild Informationen zur Oberflächentopologie und ist u.a. dazu geeignet, Risse, Kratzer u.ä. zu erkennen.

Die sogenannten Rückstreuielektronen (RE) sind die hochenergetischen Elektronen, die die Probe nach elastischen Streuprozessen in den Elektronenhüllen verlassen. Sie stammen nicht nur aus den oberflächennahen Schichten, sondern, je nach Beschleunigungsspannung, auch aus tieferen Bereichen. Die Ausbeute an RE nimmt mit der mittleren Ordnungszahl (Kernladung) des untersuchten Materials zu, sodass Bereiche der Probe mit Elementen einer höheren Kernladung im RE Bild heller erscheinen. Daher sind die RE für den Materialkontrast verantwortlich. Bei bekannter Zusammensetzung können hellere Bereiche Phasen mit höherer mittlerer Ordnungszahl und dunklere Bereiche Phasen niedrigerer Ordnungszahl zugeordnet werden. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass derartige Kontraste auch durch eine unterschiedliche Kristallorientierung derselben Phase entstehen können.

Eine genauere Bestimmung der chemischen Zusammensetzung kann durch energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) erfolgen. Durch den Beschuss des Probematerials mit hochenergetischen Primärelektronen können kernnahe Elektronen aus ihrer Schale herausgelöst werden. Elektronen höherer Energieniveaus füllen diese Schale wieder auf und emittieren dabei üblicherweise Röntgenstrahlung einer charakteristischen, materialspezifischen Wellenlänge, welche dann zur Identifikation des Materials genutzt werden kann.

4.9.3 Konfokale Lasermikroskopie

Die konfokale Lasermikroskopie wird herangezogen, wenn eine 100fache Vergrößerung ausreicht. Eine Probe wird auf einem Probentisch des Mikroskops (VK-9700K, Keyence Corp, Japan) platziert. Dann wird ein Bild erzeugt, indem ein fokussierter Laserstrahl den Messbereich auf der Probe abrastert. Zudem kann die Fokusebene über einen weiten Bereich eingestellt werden, sodass das erhaltene Bild auch eine Information über das Höhenprofil liefert.

Der Probentisch ist verfahrbar, wodurch nacheinander mehrere Bilder aufgenommen und zu einem Bild zusammengesetzt werden können. Das Laserbild mit einer hohen Tiefenschärfe kann außerdem mit dem gleichzeitig erfassten klassischen Lichtmikroskopbild kombiniert werden, um Farbinformationen des Gefüges oder der Oberfläche zu erhalten.

4.9.4 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) ist es möglich, schnell die chemischen Bestandteile und vor allem die Phasenzusammensetzung einer kristallinen Probe zu ermitteln. Wenn Röntgenstrahlung mit der Elektronenhülle der Atome interagiert, kommt es zu Beugungserscheinungen. Röntgenstrahlung besitzt eine Wellenlänge, die in der gleichen Größenordnung wie die Atomabstände in einem Kristall (10^{-9} - 10^{-11} m) liegt. Daher interferieren die an unterschiedlichen Stellen der geordneten Kristallstruktur gebeugten Röntgenstrahlen miteinander.

Je nach Einfallswinkel tritt konstruktive oder destruktive Interferenz auf. Verstärkung tritt dann ein, wenn die sogenannte Bragg-Bedingung erfüllt ist, die die Wellenlänge der Strahlung, den Einfallswinkel und den Abstand der Ebenen des Kristallgitters miteinander verknüpft [122].

Bei Messung der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen in Abhängigkeit des Winkels entsteht ein für den Kristall charakteristisches Muster, das Diffraktogramm. Durch den Vergleich des Musters mit Datenbanken können die verschiedenen Reflexe genutzt werden, um die Kristallart und -struktur zu bestimmen. Anhand der Fläche unterhalb der Reflexe kann zudem der Anteil einer Phase in der Probe bestimmt werden (Rietveld-Methode). Die Messung der zerkleinerten und gemörserten Proben erfolgt in dieser Arbeit mittels des Pulverdiffraktometers D4 Endeavour der Bruker AXS GmbH, Deutschland.

4.9.5 Mößbauer Spektrometrie

Die Mößbauerspektroskopie eignet sich, um den Oxidationszustand von Eisenatomen und -ionen zu bestimmen. Daher kommt die Methode in dieser Arbeit zum Einsatz, um das Reduktionsverhalten ausgewählter Proben zu charakterisieren. Das Messverfahren beruht auf der Beobachtung der rückstoßfreien Emission und Absorption von γ -Strahlung in Atomkernen, welche im Kristallgitter gebunden sind [123]. Durch die rückstoßfreie Absorption und Emission kommt es zu messbaren Resonanzeffekten zwischen emittierter und absorbierte Strahlung.

Der Resonanzeffekt hängt sehr stark vom exakten energetischen Zustand der Nuklei im Kristallgitter ab. Die Kombination mit einer Relativbewegung (Dopplerbewegung) kann

diese feinen Unterschiede sichtbar machen. Die Messung der durch die Probe transmittierten Strahlung in Abhängigkeit der relativen Bewegung zwischen Quelle und Probe liefert das Mößbauerspektrum. Daraus kann auf den Oxidationszustand, nächste Nachbarn, das elektrische Feld und magnetische Eigenschaften der Nuklei geschlossen werden.

Die Proben werden in einem Ofen platziert, in dem eine Temperatur von bis zu 770 °C eingestellt werden kann. Die Atmosphäre kann zwischen Argon und Ar-4%H₂ gewechselt werden. Als Strahlungsquelle wird ⁵⁷Co-Rh benutzt. Als Detektor kommt ein Szintillator der Palacký Universität, Tschechien zum Einsatz (YAlO₃:Ce). Vor der Messung wurde das Spektrometer mit α -Eisen kalibriert.

Anschließend wird synthetisiertes CaFe₃O₅ im Ausgangszustand bei Raumtemperatur und bei hoher Temperatur (770 °C) gemessen, danach für bis zu 8 h in situ in Ar-4%H₂ reduziert und erneut bei hoher und niedriger Temperatur in Argon gemessen. Die Aufnahme der Spektren dauert 24 h für die Niedertemperaturspektren und bis zu 168 h bei hoher Temperatur.

4.9.6 Oberflächenbestimmung

Für die Leistungsfähigkeit des Speichers, insbesondere für die Reaktionsgeschwindigkeit ist die mit dem Gas in Wechselwirkung stehende Oberfläche ausschlaggebend. Die nach den Erfindern Brunauer, Emmett und Teller benannte BET-Methode zur Ermittlung dieser Größe beruht auf der Gasadsorption (Physisorption) von N₂ an der Oberfläche des Materials [124]. Dabei wird angenommen, dass die Menge an adsorbiertem bzw. desorbiertem Gas proportional zu Oberfläche ist.

Im Messgerät (AREA-meter, Ströhlein GmbH, Deutschland) wird bei unterschiedlichen Druckbereichen die Sorptionsisotherme (Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption) bestimmt und die Menge an adsorbiertem Gas ermittelt. Die Methode ist trotz der getroffenen Vereinfachungen gut dazu geeignet, die Oberfläche von makroporösen Materialien ($d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$) zu bestimmen.

4.9.7 Porositätsmessung

Neben der Oberfläche ist die Porosität und die Porengrößenverteilung entscheidend für die Leistungsfähigkeit des Speichermaterials. Die Ermittlung der Porosität erfolgt in dieser Arbeit durch die Methode der Quecksilberporosimetrie (Pascal140 und Pascal440, Thermo Fisher Scientific Inc., USA). Bei diesem Verfahren wird die offene Porosität bestimmt, indem Quecksilber unter steigendem Druck in die Proben eindringt. Quecksilber wird verwendet, da es die Proben nicht benetzt und somit nur aufgrund des extern angelegten Drucks und nicht aufgrund von Kapillarkräften in die Probe eindringt [125].

Bei der Messung wird der Druck und das eindringende Volumen an Quecksilber bestimmt. Anhand dieser Messwerte lassen sich die Porengrößenverteilung und die kumulative Porosität bestimmen. Das Verfahren ist gut dazu geeignet, die offene Porosität zu messen. Nachteilig ist, dass die Probe durch die Messung zerstört, bzw. durch Quecksilber kontaminiert wird. Daher kommt diese Methode nur für Proben in Frage, die in größerer Anzahl im gleichen Zustand (z.B. nach dem Sintern) vorliegen.

Für zyklerte Proben muss für die Porositätsbestimmung auf bildanalytische Methoden zurückgegriffen werden, die anhand der ohnehin angefertigten REM Bilder vorgenommen werden kann. Hierzu werden die Flächenanteile von Phasen, Poren, etc. identifiziert und mittels einer Software (ImageJ, National Institutes of Health, USA) vermessen. Unter Annahme eines isometrischen Gefüges entsprechen die Flächenanteile den Volumenanteilen [126].

5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse zur Herstellung des Speichermaterials sowie dessen Zyklenstabilität unter ROB Bedingungen ausführlich dargelegt und diskutiert. Ausgehend von der Synthese von Calcium-Eisenoxid CaFe_3O_5 werden die Fertigungsrouten für größere Materialmengen bewertet. Dabei werden neben dem System Ca-Fe-O auch die Systeme basierend auf Fe_2O_3 und ZrO_2 bzw. 8YSZ berücksichtigt. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Herstellungsrouten auf die Mikrostruktur und das Verhalten der Speicher während der Redoxzyklisierung stehen dabei im Vordergrund. Daran schließt eine Diskussion der Resultate der durchgeführten Batterietests an. Die Beschreibung des Reaktionsmechanismus im auf $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ basierenden Speichermaterial bilden den Abschluss des Kapitels.

5.1 Synthese von CaFe_3O_5

Wie in Abschnitt 2.4 erwähnt, ist im System Ca-Fe-O im entladenen Zustand der Batterie die Phase CaFe_3O_5 stabil. Aufgrund der guten Speicherkapazität für O^{2-} -Ionen ist sie für die ROB vielversprechend. Um genaue Kenntnis des Reaktionsverhaltens von CaFe_3O_5 zu erhalten, wurde diese Phase mittels Feststoffsynthese hergestellt.

Die Synthese beinhaltet eine Wärmebehandlung unter kontrollierten atmosphärischen Bedingungen (vgl. Abschnitt 4.3). Dabei ist die Festkörperdiffusion der entscheidende Prozess, sodass kleine Partikelgrößen und dadurch bedingte kurze Diffusionswege die Reinheit des Produkts begünstigen. Daher wird die anfängliche Pulvermischung vor der Wärmebehandlung gemahlen. Der Einfluss der Mahldauer auf die Kristallinität des Pulvers kann mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) nachvollzogen werden (vgl. Abb. 5.1).

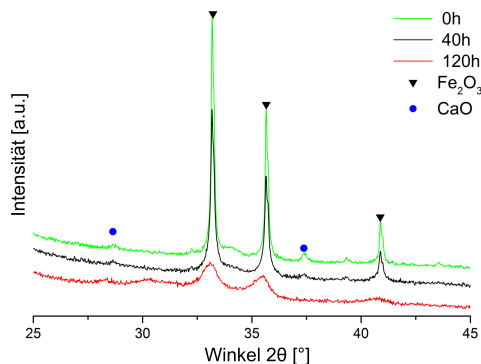


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramme von Mischungen aus Fe_2O_3 und CaO nach unterschiedlichen Mahldauern (0, 40, 120 h).

Mit zunehmender Mahldauer geht die Intensität der jeweiligen Reflexe von Fe_2O_3 und CaO zurück, was auf eine reduzierte Kristallitgröße bzw. zunehmend amorphe Anteile im Material hinweist. Weiterhin verschiebt sich die Partikelgröße durch das Mahlen hin zu kleineren Werten. Die darauffolgende Wärmebehandlung führt zu einer Vergrößerung der Partikel und die Verteilung wird insgesamt homogener (vgl. Abb. 5.2). Bei dem gemahlenen Material ist dieser Effekt stärker ausgeprägt.

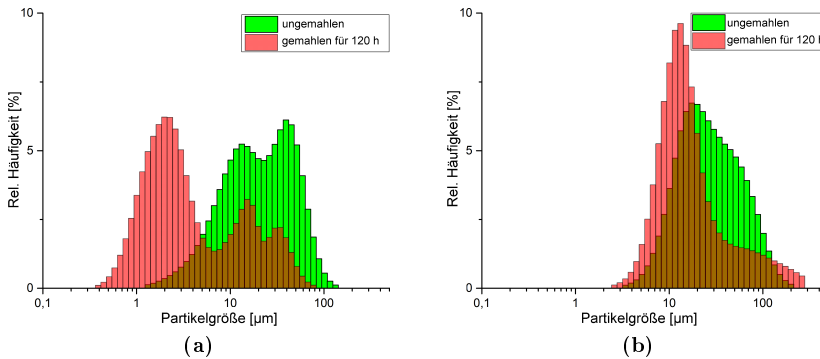


Abbildung 5.2: Mittels Laserdiffraktion gemessene Partikelgrößen von gemahlenen (rot) und ungemahlene (grün) Mischungen aus CaO und Fe_2O_3 (a) vor und (b) nach der Wärmebehandlung.

Die veränderte Partikelgrößenverteilung deutet auf Sintereffekte während der Wärmebehandlung hin. Gleichzeitig kommt es bei diesem Schritt zur Ausbildung der erwünschten Phasen. Nach der Wärmebehandlung ist ein Unterschied zwischen der gemahlene und ungemahlene Pulvermischung bereits optisch erkennbar (vgl. Abb. 5.3 a).

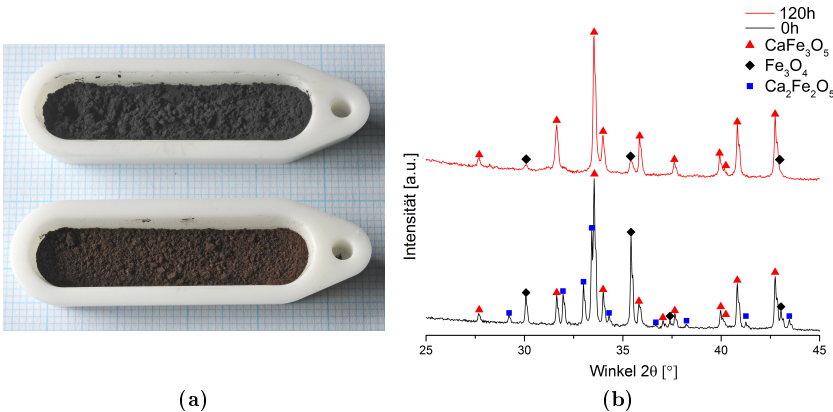


Abbildung 5.3: a) Photographie von gemahlene (oben) und ungemahlene CaFe_3O_5 -Pulver (unten) in Al_2O_3 -Schiffchen nach der Wärmebehandlung bei 900°C für 15 h in $\text{Ar-4\%H}_2\text{-9\%H}_2\text{O}$ und b) korrespondierende Diffraktogramme.

Die Analyse der Pulver durch XRD zeigt, dass sich im ungemahlene Material während der Auslagerung neben der gewünschten Hauptphase (CaFe_3O_5) auch noch $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ als Nebenphase ausbildet und außerdem Fe_3O_4 vorliegt (vgl. Abb. 5.3 b). Das für 120h gemahlene und danach ausgelagerte Pulver weist im Diffraktogramm nur die Reflexe von CaFe_3O_5 und geringe Hinweise auf Fe_3O_4 auf. Eine Rietveld-Verfeinerung des Spektrums ergibt einen Anteil von 92% CaFe_3O_5 und 8% Fe_3O_4 . Vermutlich begünstigt die durch das Mahlen erreichte, bessere Homogenität des Pulvers und der verringerte Abstand zwischen den Teilchen die Phasenreinheit.

Die Morphologie des durch Mahlen und die Wärmebehandlung erhaltenen Pulvers ist in Abb. 5.4 dargestellt. Das Material liegt in Form von plättchen- oder nadelartigen Kristallen vor. Die Plättchen sind etwa 2-4 μm lang, 1 μm breit und wenige hundert nm flach.

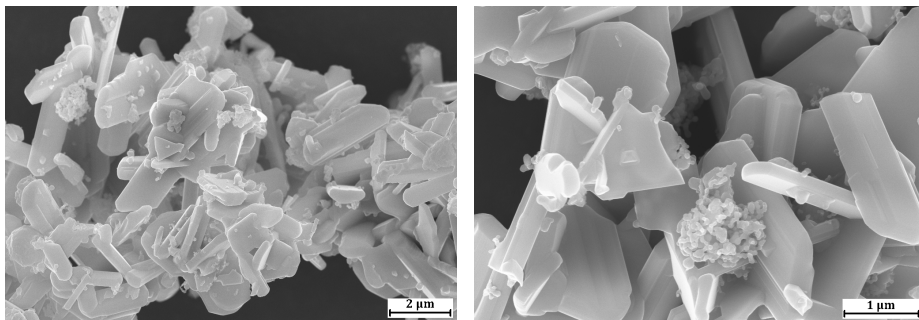


Abbildung 5.4: REM Aufnahmen der Morphologie des synthetisierten Pulvers nach Mahlen für 120 h und anschließender Wärmebehandlung in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Das synthetisierte Pulver eignet sich gut für die detaillierte Analyse mittels Thermogravimetrie oder Mößbauerspektrometrie. Da für die ROB aber größere Mengen an Speichermaterial hergestellt werden müssen, ist die aufwändige Prozedur des Mahlens und Wärmebehandelns von Ausgangspulvern keine Option. Stattdessen müssen die Ausgangsstoffe direkt verarbeitet und in Form gebracht werden. Die Ausbildung der oben beschriebenen CaFe_3O_5 -Phase findet dann erst bei der Redoxzyklisierung oder der Inbetriebnahme der Batterie statt (vgl. Abschnitt 5.4).

5.2 Herstellung der Speichermaterialien

5.2.1 Formgebung

Die Herstellungsmethode hat erheblichen Einfluss auf die erzielbaren geometrischen Abmessungen und die Mikrostruktur der Speicher. Beispiele für die Dimension unterschiedlich hergestellter Proben finden sich in Abb. 5.5.

Das Pressverfahren bietet den Vorteil, schnell und wiederholbar Proben einer bestimmten Zusammensetzung herzustellen. Dies macht schnelle Iterationsschritte und Analysen

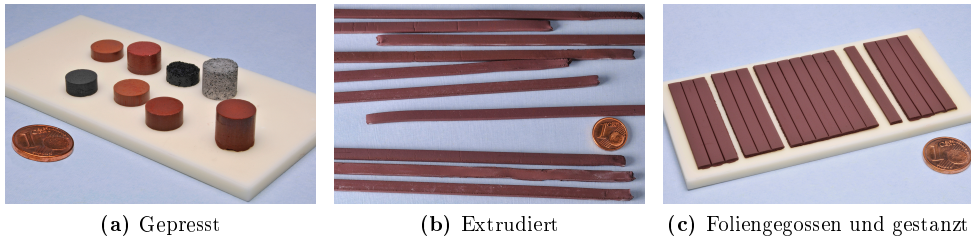


Abbildung 5.5: Abbildung der über verschiedene Herstellungsverfahren erzeugten Proben und Speicherelemente, a) gepresst b) extrudiert und c) foliengegossen.

möglich. Im Labormaßstab, d. h. ohne Automatisierung, ist es für große Stückzahlen jedoch eher ungeeignet und für eine effizientere Herstellung größerer Materialmengen bieten sich die Verfahren wie Foliengießen oder Extrusion an. Aus den gegossenen Folien werden die Speicherelemente endkonturnah ausgestanzt, während das Extrudat vor der Trocknung lediglich in der richtigen Länge geschnitten werden muss.

Sowohl Foliengießen als auch die Extrusion haben den Nachteil, dass die Rezeptur des Schlickers oder der Paste für jede Materialkombination und Pulverart angepasst und optimiert werden muss. Außerdem gibt es deutlich mehr Einflussparameter auf die Qualität des Produkts als beim Pressen. Beispielsweise kann eine jahreszeitlich bedingte Variation der Umgebungstemperatur oder der Luftfeuchtigkeit Einfluss auf das Trocknungs- und Verzugsverhalten nehmen, weshalb die Trocknung unter möglichst gleichen und kontrollierten Bedingungen erfolgen muss.

5.3 Charakterisierung

5.3.1 Sinterverhalten

Zusätzlich zum Herstellungsprozess beeinflusst das Sinterprogramm die Mikrostruktur der Proben ganz wesentlich. Es entscheidet unter anderem über die resultierende Dichte, die Porosität, die Tortuosität, die aktive Oberfläche und die mechanische Stabilität der Speicherelemente.

Die Sintertemperatur sollte höher sein als die Betriebstemperatur der Batterie, um Sintereffekte während des Batteriebetriebs zu minimieren. Sie sollte auch ausreichend hoch sein, damit die Speicher eine ausreichende mechanische Festigkeit erhalten. Zugleich sollte sie aber gering genug sein, um eine hinreichend große Porosität und aktive Oberfläche des Speichers zu gewährleisten.

In Abb. 5.6 findet sich eine typische Sinterkurve für gepresste Speichermaterialien basierend auf Fe_2O_3 . Gezeigt ist die Längenänderung beim Sintern (1200°C , Heizrate 5 K/min) einer Probe ohne Stützoxid als Referenz und von Proben mit $8\text{YSZ}/\text{ZrO}_2$ bzw. CaCO_3 als Stützmatrix.

Zu Beginn der Aufheizphase kommt es bei allen Proben zu einer ähnlichen Längenzunahme aufgrund der thermischen Dehnung. Deutlich zu sehen ist, dass sich reines Fe_2O_3 bei

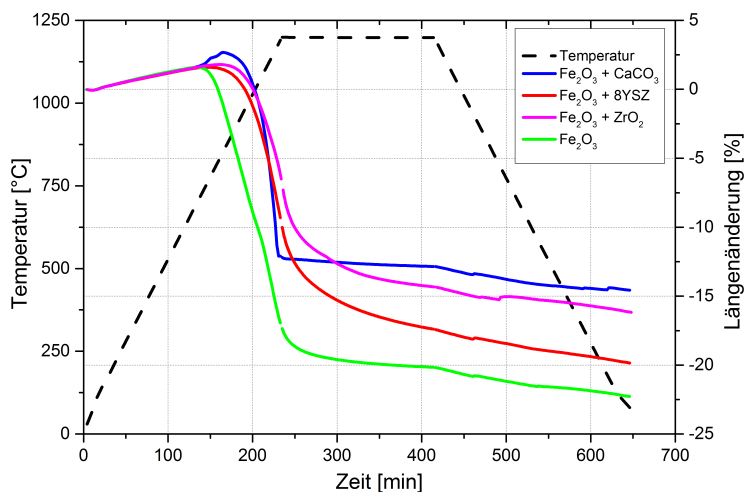


Abbildung 5.6: Sinterkurven gepresster Speicherelemente auf Basis von Eisenoxid ohne Stützoxid und 8YSZ, ZrO_2 bzw. mit CaCO_3 als Stützmatrix. Die Verwendung von CaCO_3 führt zu einer Freisetzung von CO_2 und zu einer Ausbildung von CaFe_2O_4 während des Sinterns.

niedrigeren Temperaturen zu verdichten beginnt als die Pulver mit Zusätzen einer weiteren Komponente. Außerdem wird bei reinem Fe_2O_3 mit etwa 20 % Schwindung auch die stärkste Verdichtung erzielt.

Für die Probe mit 8YSZ als Stützmatrix setzt die Sinterung verzögert ein und verläuft dann bei höheren Temperaturen mit einer vergleichbaren Sinterrate wie die Referenzprobe ab. Nach der Aufheizphase sintert das Material während der isothermen Haltezeit stärker nach als die Referenz und erreicht mit 17,5 % Schwindung einen etwas geringeren Wert als die Referenz. Das Material mit reinem ZrO_2 als Stützoxid verhält sich ähnlich, jedoch setzt die Sinterung etwas verzögert ein und es wird eine Schwindung von etwas mehr als 15 % erzielt. Der Unterschied in diesen Materialien könnte auf einen erhöhte Leerstellendichte im Anionengitter der 8YSZ Stützmatrix und auf dadurch bessere Stofftransporteigenschaften beim Sintern zurückgeführt werden.

Das Material mit CaCO_3 sintert grundlegend anders als die anderen dargestellten Materialien. Dies hängt einerseits mit der Entstehung von gasförmigem CO_2 zusammen und ist andererseits mit einer Reaktion von CaO und Fe_2O_3 zu CaFe_2O_4 verbunden (vgl. Abschnitt 5.3.3), welches, wenn einmal entstanden, ein anderes Sinterverhalten als die Ausgangspulvermischung aufweist. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 5.7 dargestellt.

Während der Aufheizphase nimmt die Probenmasse ab. Zu Beginn entweicht Feuchtigkeit und im Bereich zwischen 600 und 800 °C findet die Zersetzung von CaCO_3 zu CaO und CO_2 statt. Dies schlägt sich auch im DSC-Signal nieder, dessen Ableitung in Abb. 5.7 a) und b) gezeigt ist (1). Nach dem Entweichen von CO_2 ist in der blauen DSC Kurve eine exotherme Reaktion zu beobachten (Abb. 5.7 b). Diese scheint ebenfalls in dem Bereich der Zersetzung von CaCO_3 zu starten, hält jedoch länger an und ist nach etwa 100 Minuten

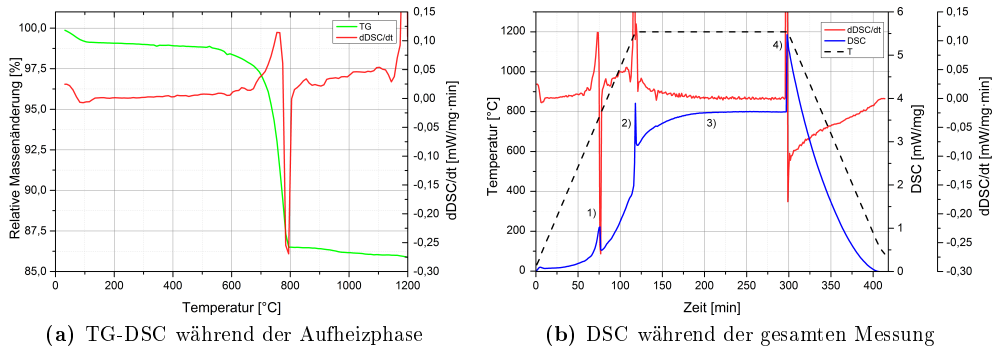


Abbildung 5.7: Mit Differentialkalometrie (DSC) gekoppelte Thermogravimetrie (TG) von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$. Die Heizrate für TG beträgt 1 K/min um den Temperaturbereich der Zersetzungsreaktion von CaCO_3 gut eingrenzen zu können. Für die DSC wurde eine Heizrate von 10 K/min verwendet, da so Wärmeströme besser erkannt werden können.

abgeschlossen, was daran zu erkennen ist, dass die DSC Kurve flach verläuft (Abb. 5.7 b), 3). Die erkennbaren starken Schwankungen des DSC-Signals während des Umschaltens zwischen der Aufheiz-, Halte- und Abkühlphase (2, 4) korrelieren nicht mit dem Probeverhalten, sondern sind auf den Messstand zurückzuführen.

Zur Identifikation der optimalen Sintertemperatur wird das Material (gepresstes $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert. Abb. 5.8 zeigt die Sinterkurven dieses Materials während der Aufheizphase und der anschließenden isothermen Haltephase für den Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1200 °C.

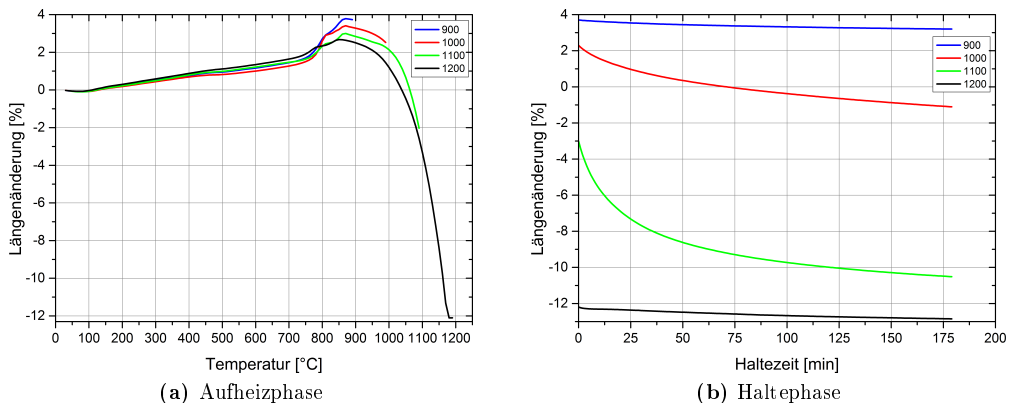


Abbildung 5.8: Sinterkurven gepresster Speicherelemente auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ bei unterschiedlicher Endtemperatur.

In allen Kurven ist eine starke Ausdehnung der Probe während der Zersetzung von CaCO_3 zu CaO und CO_2 zu sehen. Die Volumenausdehnung wird durch die thermische Ausdehnungen und das Entweichen von gasförmigen CO_2 hervorgerufen, wodurch die Probe expandiert. Ab etwa 950°C setzt dann eine Volumenabnahme ein. Die Probe, welche bei 900°C gesintert wird, weist nach dem Abkühlen eine leichte verbleibende Dehnung von 1.5 % gegenüber dem Ausgangszustand auf. Bei den oberhalb von 900°C gesinterten Proben ist die Schwindungsrate zunächst höher als bei den Referenzproben in Abb. 5.6. Dies kann mit der erwähnten Ausbildung des Mischoxides CaFe_2O_4 zusammenhängen.

Bis zu einer Temperatur von 1200°C schwindet das Material um etwa 12 %. Mit dem anschließenden Eintritt in die isotherme Sinterphase (1200°C) kommt die Schwindung nahezu zum Erliegen. Scheinbar laufen die wesentlichen Sintereffekte schon bei niedrigeren Temperaturen ab. Der Vergleich der Kurven während der Haltezeit zeigt, dass 900°C zum Verdichten des Materials nicht ausreicht. Bei 1000°C sintert das Material moderat, während es in der Haltephase bei 1100°C zu einer starken Nachverdichtung kommt. Demnach erscheint die Sintertemperatur von 1000°C von den untersuchten Temperaturen am besten geeignet.

5.3.2 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der gepressten und bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Materialien ist in Abb. 5.9 und Abb. 5.10 dargestellt. Wie in Kapitel 4 erwähnt wird das Stützoxid im Fall von 8YSZ und ZrO_2 mit 30 vol.% zu dem Aktivmaterial hinzugefügt und im Fall von CaCO_3 eine resultierende Stöchiometrie von CaFe_3O_5 angestrebt, was einem Volumenanteil von ca. 42 % an CaCO_3 entspricht.

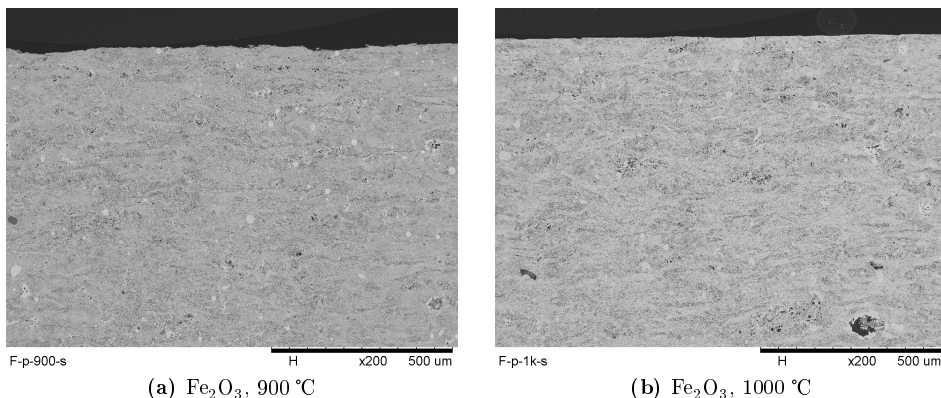


Abbildung 5.9: Mikrostruktur gepresster Proben auf Basis von Fe_2O_3 bei den angegebenen Sintertemperaturen.

Die Mikrostruktur der gesinterten und gepressten Proben aus Fe_2O_3 und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ ist einander ähnlich. In beiden Fällen kommt es nur zu einer geringfügigen Änderung der Dichte bei Erhöhung der Sintertemperatur von 900°C auf 1000°C .

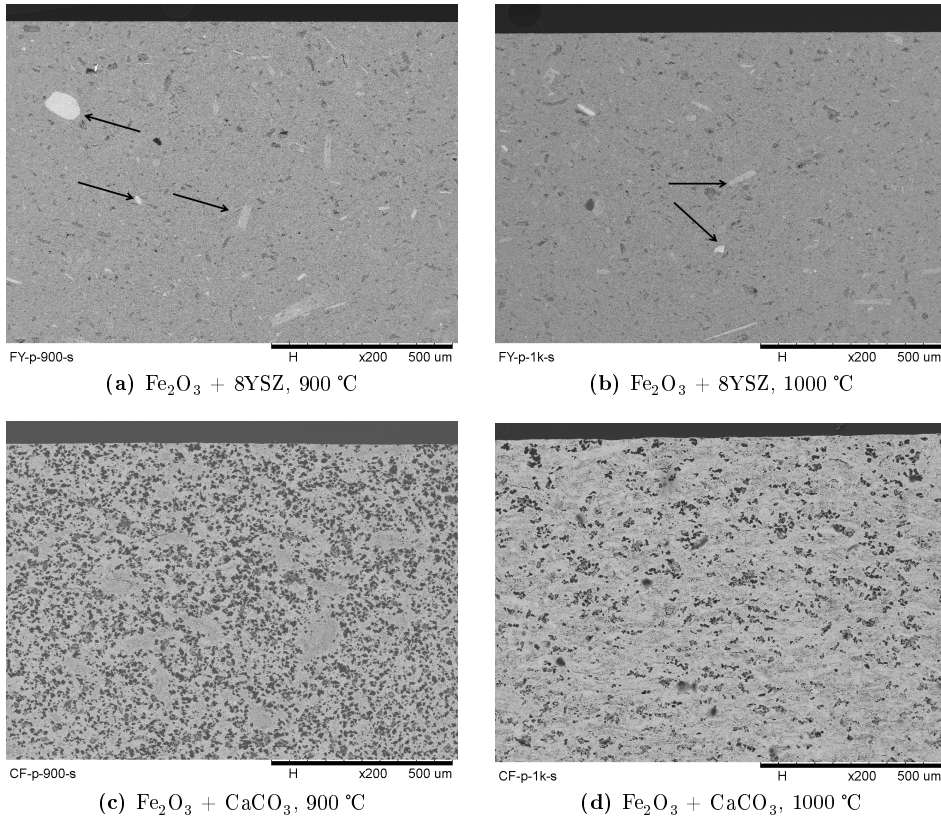


Abbildung 5.10: Vergleich der Mikrostruktur gepresster Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ (a, b) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ (c, d) bei den angegebenen Sintertemperaturen. 8YSZ Agglomerate sind mit Pfeilen gekennzeichnet

Im Material ohne Stützoxid ist bei der Sintertemperatur von 1000 °C die Anzahl der kleinsten Poren deutlich geringer als nach einer Sinterung bei 900 °C. Die Porosität des Materials mit 8YSZ ist nach dem Sintern höher als im Material ohne Stützoxid. Dies ist durch die Anwesenheit des Abstandshalters und eine dadurch reduzierte Sinterneigung des Materials erklärbar. Im gepressten Material $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ existieren nadelförmige Bereiche, in denen die feinen 8YSZ Partikel gehäuft auftreten. Dies lässt sich auf eine unzureichende Homogenisierung zurückführen, die sich jedoch nicht durch längeres Mischen der trockenen Pulver im Taumelmischer beseitigen lässt.

Gepresstes $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ erfährt bei der Sinterung bei 1000 °C gegenüber der bei 900 °C eine deutliche Reduzierung der Porosität. Dennoch ist die Porosität durch das Entweichen von CO_2 während des Sinterns im Vergleich zu der von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ und reinem Eisenoxid deutlich höher (vgl. Abschnitt 5.3.4). Den gepressten Proben stehen foliengepressten und extrudierte Proben gegenüber (vgl. Abb. 5.11 und Abb. 5.12).

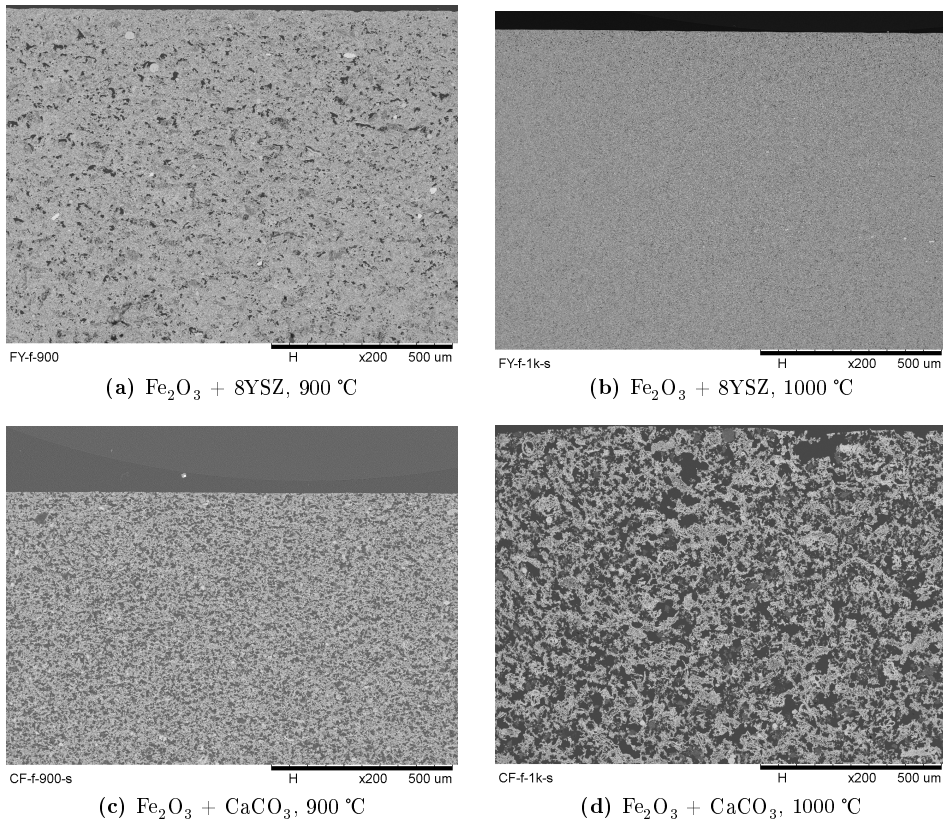


Abbildung 5.11: Vergleich der Mikrostruktur foliengegossener Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ (a, b) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ (c, d) bei den angegebenen Sintertemperaturen.

Bei dem in dieser Arbeit favorisierten Foliengießen und der Extrusion kommt für die Masseaufbereitung ein Lösungsmittel zum Einsatz. Während der Prozessierung sorgt das Mischen der Pulver im nassen Zustand für eine bessere Homogenisierung als beim trockenen Mischen. Daher ist die Mikrostruktur der foliengegossenen und extrudierten Speicher deutlich homogener, was insbesondere anhand der Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ sehr gut nachvollzogen werden kann (vgl. Abb. 5.11 und Abb. 5.12, jeweils a, b).

Durch die höheren Viskosität der Extrusionspaste im Vergleich zum Schlicker für das Foliengießen, kann es bei der Extrusion leicht zu Lufteinschlüssen kommen, sodass sich große, unregelmäßige Poren im Bauteil befinden (vgl. Abb. 5.12 a, c, d).

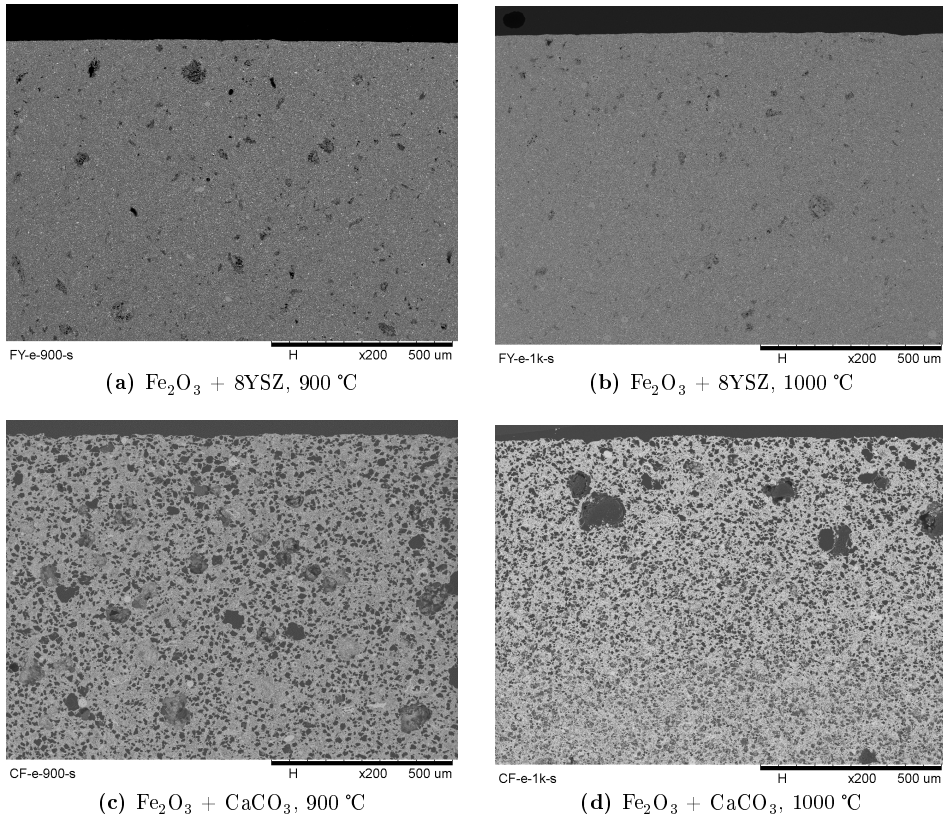


Abbildung 5.12: Vergleich der Mikrostruktur extrudierter Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ (a, b) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ (c, d) bei den angegebenen Sintertemperaturen.

5.3.3 Zusammensetzung

Die gesinterten Speichermaterialien werden im Mörser zerkleinert und die vorliegenden Phasen mittels XRD gemessen. Die beobachtete Phasenzusammensetzung ist für alle Speichermaterialien unabhängig von der Herstellungsverfahren und Sinter Temperatur jeweils identisch. Für die gepressten Speicher ist dies in Abb. 5.13 für eine Sinter Temperatur von 1000 °C für Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ dargestellt.

Es fällt auf, dass für die Speicher mit 8YSZ oder ZrO_2 keine Phasenumwandlungen auftreten. Das Ausgangsmaterial Fe_2O_3 liegt also unverändert und parallel zu der Stützmatrix vor.

Im Fall des Materials mit CaCO_3 kommt es während des Sinterns zur Ausbildung der Mischphase CaFe_2O_4 . Entsprechend der Einwaage, die auf die Bildung der Phase CaFe_3O_5 im Betrieb zielt, wird nach dem Sintern noch ein Anteil an nicht reagiertem Fe_2O_3 nachgewiesen. Freies CaO liegt hingegen wie erwartet nicht vor.

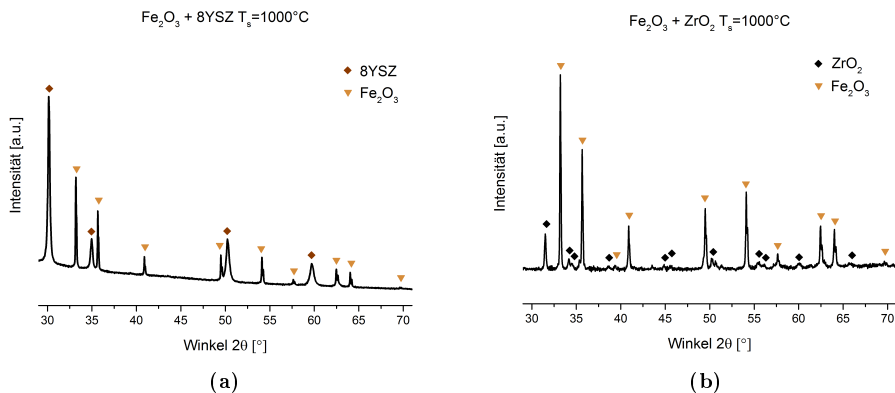


Abbildung 5.13: Röntgendiffraktogramme der gepressten Speichermaterialien mit der Stützmatrix aus a) 8YSZ und b) ZrO_2 nach dem Sintern an Luft bei 1000°C .

Wie in Abschnitt 2.4 diskutiert, führt eine Verringerung des Anteils an CaCO_3 zu mehr Phasenanteilen an CaFe_5O_7 , eine Erhöhung zu mehr $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Um zu überprüfen, ob eine dieser Zusammensetzungen Vorteile hinsichtlich der Degradation der Speicher bringt, wurden diese Zusammensetzungen gezielt hergestellt [96]. In Abb. 5.14 findet sich ein Vergleich der Diffraktogramme der unterschiedlichen Stöchiometrien nach dem Sintern bei 900°C an Luft.

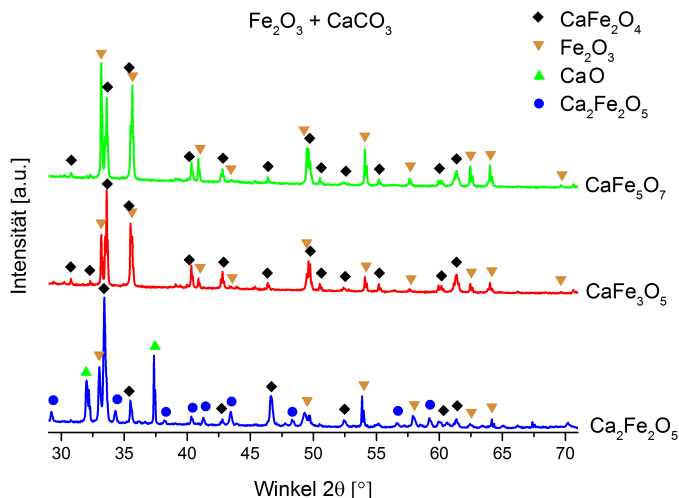


Abbildung 5.14: Vergleich der Röntgendiffraktogramme für Speichermaterial mit einem stöchiometrischen, der angegebenen, theoretischen Reinphase entsprechenden Mischungsverhältnis aus Fe_2O_3 und CaCO_3 nach dem Sintern an Luft bei 900°C .

Wie erwartet, bildet sich auch bei den anderen Zusammensetzungen eine Mischung aus CaFe_2O_4 und Fe_2O_3 nach dem Sintern. Die Intensität der Reflexe nimmt entsprechend des Mischungsverhältnisses zu oder ab. Für die Mischung mit dem größten Anteil an CaCO_3 liegen nach dem Sintern außerdem überschüssiges CaO und die Phase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ vor, was bei den anderen Mischungen nicht eintritt. Dies lässt darauf schließen, dass die Ausbildung von CaFe_2O_4 bevorzugt oder schneller abläuft, als die von $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Ein Vergleich mit der Literatur [127, 128] legt einen Mechanismus der Mischphasenbildung nahe, wie in Abb. 5.15 dargestellt.

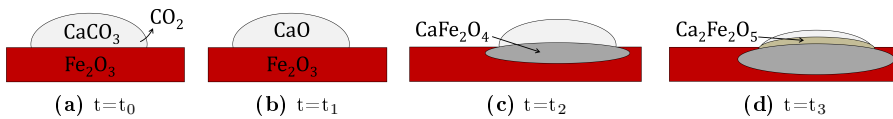


Abbildung 5.15: Darstellung der Ausbildung der Phasen CaFe_2O_4 und $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ bei der Sinterung von Gemischen aus Fe_2O_3 und CaCO_3 an Luft zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Zersetzung von CaCO_3 findet im Temperaturbereich von 650-800 °C statt (vgl. Abb. 5.8 a).

Zunächst wird das gesamte zugefügte CaO für die Bildung von CaFe_2O_4 benötigt. Erst ab einer gewissen Dicke dieser Phase kommt es dann an der Grenzfläche von CaO und CaFe_2O_4 zur Ausbildung von $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

5.3.4 Porosität

Die Bestimmung der Porosität ist essentiell, um mikrostrukturelle Einflussfaktoren von denen der chemischen Zusammensetzung zu trennen. Das Herstellungsverfahren, die Sinter Temperatur und die Materialzusammensetzung haben einen signifikanten Einfluss auf die Porosität. Anhand gepresster Proben ist in Abb. 5.16 der Einfluss der Sinter Temperatur und der Zusammensetzung auf die Porosität dargestellt.

Die kumulative offene Porosität der gepressten und bei 900 °C gesinterten Proben liegt zwischen 38 % für reines Eisenoxid und 48 % für Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$. Dabei fällt auf, dass die mittlere Porengröße bei den Proben mit CaCO_3 deutlich größer ist als bei reinem Eisenoxid oder Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$, worauf auch die Mikrostrukturen in Abb. 5.9-5.12 hindeuten. Die höhere Porosität ist in erster Linie durch den Zerfall von CaCO_3 zu CaO und CO_2 zu erklären. Das entstehende gasförmige CO_2 entweicht aus der Probe und hinterlässt dabei Poren. Vermutlich hinterlässt es insbesondere an der Oberfläche der Probe eine hohe offene Porosität. In der Probe mit 8YSZ liegt eine sehr homogene Porengrößenverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 150 nm vor. Trotz eines etwas größeren mittleren Porendurchmessers erreicht die Probe aus reinem Eisenoxid eine niedrigere kumulative Porosität als die Probe mit 8YSZ. Dies lässt sich mit der etwas stärkeren Sinteraktivität erklären, sodass es bereits bei einer Sinter Temperatur von 900 °C zu einer Porenvergrößerung und -eliminierung kommt.

Die kumulative Porosität des Materials auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ ändert sich nur geringfügig zwischen 900 °C und 1000 °C, was auf eine gute Stützwirkung von 8YSZ hindeutet. Außerdem ändert sich auch die mittlere Porengröße kaum und es lässt sich nur eine

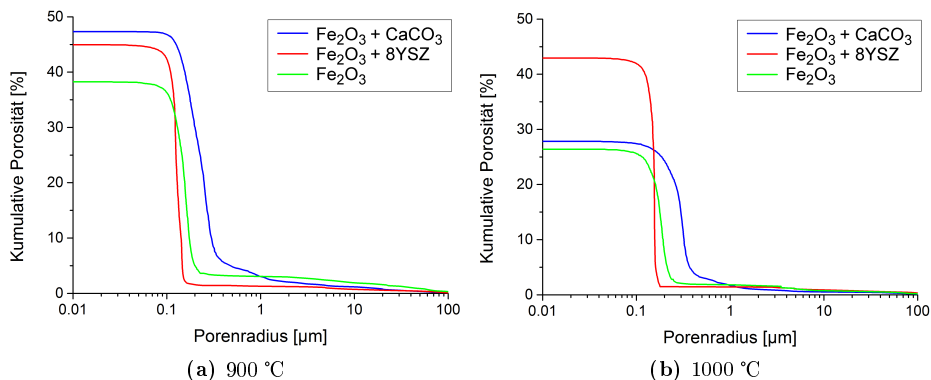


Abbildung 5.16: Mittels Hg-Intrusion gemessene Porenverteilung für die unterschiedlichen, durch Pressen hergestellten Speichermaterialien nach dem Sintern bei a) 900 °C und b) 1000 °C an Luft.

geringe Porenvergrößerung erkennen. Die Erhöhung der Sintertemperatur von 900 °C auf 1000 °C führt zu dramatischen Unterschieden der offenen Porosität bei den Proben auf Basis von reinem Fe_2O_3 und dem System $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$. In beiden Fällen reduziert sich die kumulative Porosität signifikant. Dies stimmt auch gut mit den im Dilatometer erzielten Ergebnissen überein (vgl. Abb. 5.6). Bei der Probe aus reinem Eisenoxid kann das mit den bekannten Sinterphänomenen, Porenwachstum und -eliminierung, zusammenhängen. Für die Probe auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ kommt die angesprochene Reaktion zu CaFe_2O_4 hinzu. Zudem sind hier die Poren größer.

Das Herstellungsverfahren ist maßgeblich für die resultierende Porosität. Entsprechende Messwerte für unterschiedlich hergestellte, bei 1000 °C gesinterte Proben sind in Abb. 5.17 gezeigt.

Die Porosität der Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ (Abb. 5.17 a) hängt nur unwesentlich von der Fertigungsroute ab. Die leicht erhöhte Porosität der extrudierten Proben ist insbesondere größeren Poren geschuldet, die als Lunker (Lufteinschlüsse) während der Herstellung entstehen. Demgegenüber stehen die Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$. Hier scheint die zuvor festgestellte starke Änderung der Porosität im Bereich zwischen 900 °C und 1000 °C stark von der ursprünglichen Porosität vor dem Sintern abzuhängen, welche durch das Herstellungsverfahren maßgeblich beeinflusst wird.

Foliengegossene Proben dieses Materials weisen eine stark erhöhte Porosität gegenüber gepressten und extrudierten Proben auf. Besonders auffällig ist auch der deutlich größere mittlere Porendurchmesser des foliengegossenen Materials gegenüber den anderen Herstellungsrouten. Das starke Porenwachstum der ohnehin schon großen, durch die Zersetzung von CaCO_3 entstandenen Poren wird beschleunigt durch die Anwesenheit vieler kleiner Poren. Diese aufgrund der Herstellung (Verdampfung/Ausbrennen der Organik) vorhandenen kleinen Poren werden beim Sintern zu Gunsten der größeren Poren eliminiert. Dies ist auch ein Erklärungsansatz für die in Abb. 5.18 dargestellten Zusammenhänge für die Porosität foliengegossener und extrudierter Proben in Abhängigkeit der Sintertemperatur.

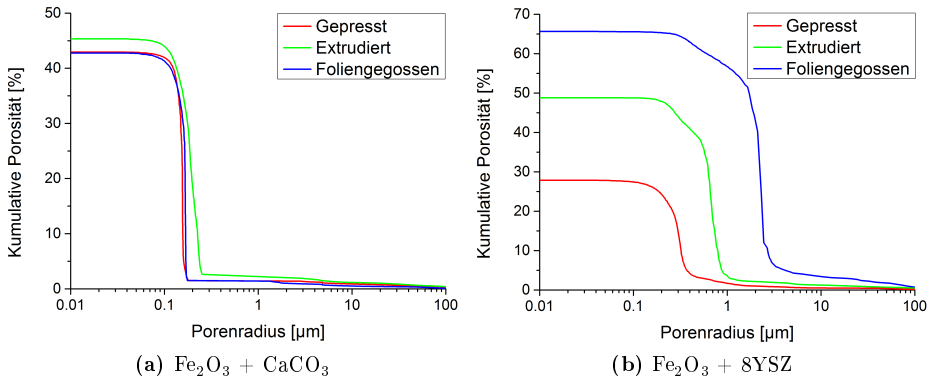


Abbildung 5.17: Mittels Hg-Intrusion gemessene Porenverteilung für die angegebenen Zusammensetzungen nach dem Sintern bei 1000 °C an Luft in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens.

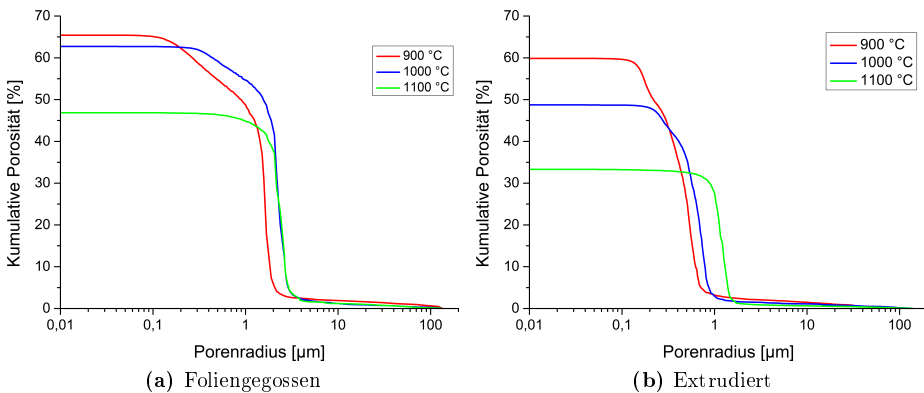


Abbildung 5.18: Mittels Hg-Intrusion gemessene Werte der Porenverteilung für a) foliengegossene und b) extrudierte Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ in Abhängigkeit der Sintertemperatur.

Hier wird der Einfluss der Herstellung auf das Sinterverhalten und die Porosität sehr deutlich. Foliengegossene Proben weisen im Vergleich zu den extrudierten Bauteilen nach der Sinterung bei 900 °C einen großen Anteil von Poren im Bereich von 0,1-1 μm auf. Dieser Anteil wird erwartungsgemäß geringer bei Erhöhung der Sintertemperatur. Gleichzeitig kommt es zu Porenwachstum sodass sich der mittlere Porendurchmesser erhöht.

Bei Sinterungen bis 1000 °C bleibt die kumulative Porosität auf einem vergleichbaren Niveau gegenüber 900 °C. Aus Abb. 5.18 wird deutlich, dass bei einer weiteren Erhöhung der Sintertemperatur auf 1100 °C nahezu alle Poren mit Durchmessern kleiner als 1 μm verschwinden. Extrudierte Proben weisen schon zu Beginn des Sinterns eine deutlich engere Porengrößenverteilung auf (vgl. Abb. 5.18 b). Der Anteil großer Poren fällt hier deutlich

geringer aus als beim foliengegossenen Material. Während des Sinterns werden insbesondere die kleinen Poren eliminiert, sodass bei den extrudierten Bauteilen eine stärkere Abnahme der kumulativen Porosität zu verzeichnen ist.

5.3.5 Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Proben wird mit der BET-Methode nach der Formgebung und dem Sintern gemessen. Die Oberfläche der gemessenen Proben ist in Abb. 5.19 dargestellt.

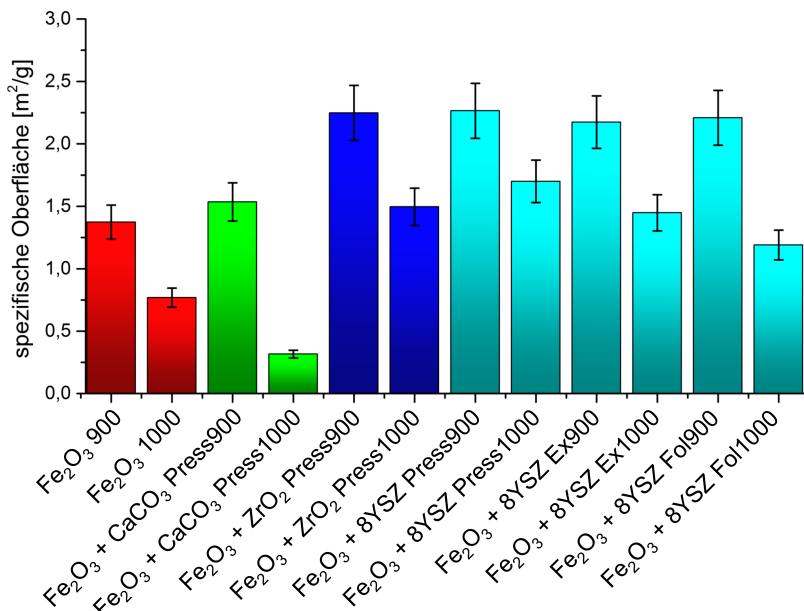


Abbildung 5.19: Mittels BET gemessene spezifische Oberfläche der verschiedenen Probenzusammensetzungen bei einer Sintertemperatur von 900 °C bzw. 1000 °C.

Es fällt auf, dass die Proben mit einem Stützoxid auf Basis von ZrO₂ nach dem Sintern eine höhere spezifische Oberfläche aufweisen als Proben mit CaCO₃ oder ohne Stützmatrix. Zudem scheint die spezifische Oberfläche innerhalb der Messgenauigkeit nahezu unabhängig vom verwendeten Herstellungsverfahren zu sein. Für alle Proben ergibt sich für eine Sinterung bei 900 °C eine deutlich größere spezifische Oberfläche als für 1000 °C. Für die Sintertemperatur von 1000 °C lässt sich eine leichte Tendenz zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche für extrudierte und foliengegossene Proben gegenüber den gepressten Proben auf Basis von Fe₂O₃ und 8YSZ erkennen. Dies kann damit zusammenhängen, dass foliengegossene Proben besser durchmischt sind und durch eine geringere Anzahl an Defekten in der Mikrostruktur auch weniger Oberfläche bereitsteht. Bei den extrudierten Proben sind bei einer vergleichbaren Porosität die Poren größer, sodass ebenfalls eine geringer spezifische Oberfläche im Speichervolumen vorhanden ist.

Die gemessene Oberfläche ist nicht mit der aktiven Oberfläche gleichsetzbar, da die BET Methode nicht zwischen dem Aktivmaterial und dem Stützoxid unterscheiden kann. Die hohen Werte für das ZrO_2 basierte Material können demnach auch auf die große Oberfläche der Stützoxide zurückzuführen sein.

Die starke Abnahme der spezifischen Oberfläche für die gepressten Proben auf Basis von Fe_2O_3 und CaCO_3 kann mit der zuvor diskutierten Reaktion der beiden Phasenbestandteile untereinander zusammenhängen (vgl. Abb. 5.14). Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Porositätsmessung überein, die auf ein deutliches Porenwachstum und einer verstärkte Sinterung bei 1000 °C im Vergleich zu 900 °C hindeuten.

5.3.6 Thermogravimetrie

Mittels Thermogravimetrie (TG) wird die Massenänderung foliengegossener Proben ($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) bei einmaliger Reduktion (geladener Zustand) und nachfolgender einmaliger Oxidation (entladener Zustand) gemessen. Die Messungen erfolgen isotherm bei 800 °C um den Betriebsbedingungen der ROB zu entsprechen. Der Kurvenverlauf kann Aufschluss darüber geben, wann limitierende Schritte der Reaktion auftreten und so wichtige Informationen für die Betriebsstrategie der Batterie liefern. Insbesondere die rasche Reduktion des Speichers ist für die Batterie wichtig, da diese mit der Ladezeit korreliert. In Abb. 5.20 ist die Massenänderung von Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ nach einmaliger Reduktion und anschließender Oxidation dargestellt.

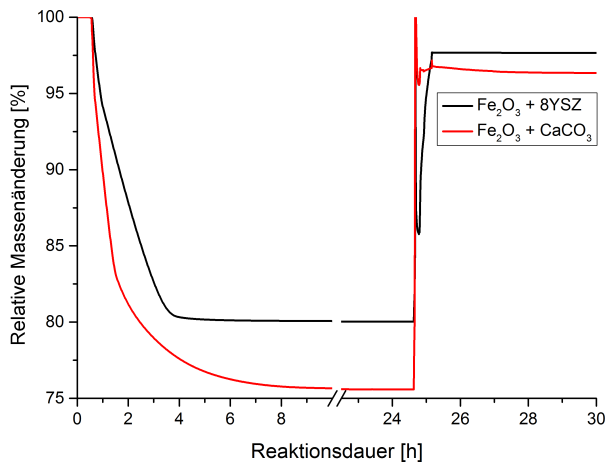


Abbildung 5.20: Thermogravimetrie bei 800 °C von foliengegossenen Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ während der Reduktion in einem Gasstrom von trockenem Ar-2\%H_2 und der anschließenden Oxidation in mit 7% H_2O befeuchtetem Ar-2\%H_2 .

Deutlich zu sehen ist, dass die Reduktion der Probe auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ schneller abläuft als die Probe mit 8YSZ als Stützmatrix. Nach kurzer anfänglicher Reduktion lässt die Geschwindigkeit der Massenabnahme bei beiden Proben etwas nach. Dies

hängt vermutlich mit der abgeschlossenen Reaktion der für das Gas unmittelbar zugänglichen Oberfläche zusammen. Der weitere Verlauf der Massenänderung verläuft annähernd linear für die Probe auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$, bis das theoretische Minimum (79.7 %) erreicht ist. Bei der Probe mit CaCO_3 kommt es nach der raschen anfänglichen Reduktion zu einem kontinuierlichen Abflachen der Kurve. Dies lässt sich durch die Bildung der Phase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ erklären, die den weiteren Reduktionsverlauf erschwert. Die Kurve nähert sich nach etwa 480 minütiger Reduktion dem theoretischen Minimum von (75.3 %) an.

Die anschließende Oxidation erfolgt bei beiden Proben deutlich schneller als die jeweilige Reduktion und ist nach wenigen Minuten vollständig abgeschlossen. Keine der Proben erreicht ihre ursprüngliche Masse, da die gegebenen Bedingungen ($\text{Ar}-2\%\text{H}_2-7\%\text{H}_2\text{O}$, 800°C $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-20}$ bar) die Ausbildung von Fe_2O_3 nicht zulassen.

Das Material mit 8YSZ als Stützmatrix wird dem Material mit reinem ZrO_2 gegenübergestellt. In diesem Fall wird noch ein zweiter Reduktionsschritt durchgeführt, um einen Hinweis auf die Reproduzierbarkeit des Reduktionsprozesses zu erhalten (vgl. Abb. 5.21).

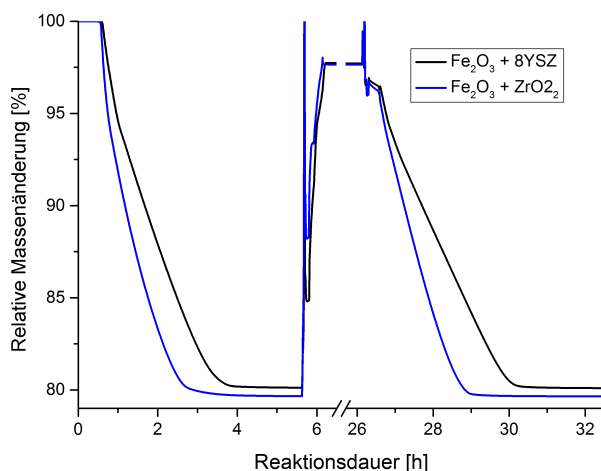


Abbildung 5.21: Thermogravimetrie bei 800°C von foliengegossenen Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ während der zweimaligen Reduktion in trockenem $\text{Ar}-2\%\text{H}_2$ und der zwischenzeitlichen Oxidation in mit $7\%\text{H}_2\text{O}$ befeuchtetem $\text{Ar}-2\%\text{H}_2$.

Die Proben mit reinem ZrO_2 reduzieren etwas schneller als die Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$. Auch scheint es nicht wie bei den Proben mit 8YSZ zu einer plötzlichen Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit zu kommen. Angesichts der Tatsache, dass die Partikelgrößen der verwendeten Oxide und die Herstellungsrouten übereinstimmen, ist dieser Effekt nur schwer zu erklären. Vermutlich beeinträchtigt eine mögliche Beteiligung des in 8YSZ enthaltenen Y_2O_3 die Reaktion. Möglicherweise werden während der Reduktion freigesetzte O^{2-} -Ionen direkt in die Kristallstruktur des in der direkten Umgebung befindlichen 8YSZ aufgenommen. Dadurch erfolgt die Massenabnahme verzögert und erreicht nicht den gleichen Wert wie bei der Reaktion des Materials basierend auf $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, weil einige O^{2-} -Ionen im 8YSZ verbleiben.

5.4 Zyklierung

Ausgewählte Proben wurden am IEK-2 im Redoxofen bei 800 °C zyklert, d.h. bis zu 40 mal oxidiert und reduziert. Das Ziel dieser Versuche ist, die mikrostrukturellen Veränderungen nach simuliertem Lade-Entladebetrieb zu untersuchen und daraus die wesentlichen Einflussparameter auf die Speicheralterung zu identifizieren. Da in der Batterie hochporöse und überwiegend foliengegossene Speicher zum Einsatz kommen, liegt der Fokus auf Bauteilen mit dieser Herstellungsrute. Um den Einfluss der Porosität auf das Materialverhalten darzustellen, werden zu Vergleich auch gepresste Bauteile untersucht. Auch die exakten Bedingungen während der Redoxzyklierung nehmen Einfluss auf das Verhalten der Speicher und werden bei der Studie berücksichtigt.

5.4.1 Einfluss der Atmosphäre

Zu Beginn der Arbeit wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit zu einem vorangegangenen Projekt die Ofenbedingungen so eingestellt, dass während der Reduktion ein trockenes Gemisch aus Ar-2%H₂ zum Einsatz kam. Außerdem wurde zwischen den Halbzyklen, also zwischen der Oxidation und der Reduktion, ein Vakuum angelegt, sodass die Gaswechsel abrupt stattfinden konnten und die Halbzyklen scharf voneinander getrennt waren. Da in der Batterie weder eine vollständig trockene Atmosphäre vorliegt, noch die Zusammensetzung der Atmosphäre sich schlagartig ändern kann, wurden die Bedingungen später angepasst um den Betriebszuständen der Batterie besser zu entsprechen (vgl. Abb. 5.22).

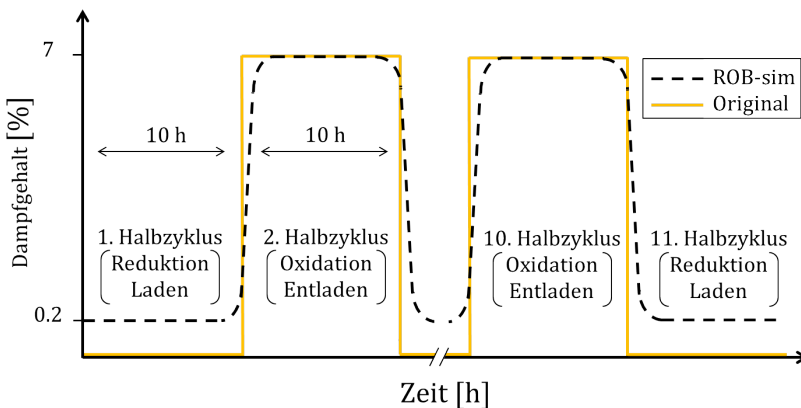


Abbildung 5.22: Wasserdampfgehalt in Ar-2%H₂ im Redoxofen während der Zyklierung unter originalen Bedingungen und nach Umbau des Ofens unter Bedingungen, welche für die Simulation der Verhältnisse in der ROB (ROB-sim) angepasst wurden.

Der Vergleich zweier identisch hergestellter Proben aus gepresstem Fe₂O₃ zeigt den Einfluss der Gaszusammensetzung. Bereits nach der Zyklierung für 11 Halbzyklen entsteht im reduzierten Zustand ein deutliches Schichtsystem an der Oberfläche derjenigen Probe, welche

unter den ursprünglichen Bedingungen zyklisiert wurde. Die unter angepassten Bedingungen zyklizierte Probe weist keine derartigen Schichten auf (vgl. Abb. 5.23).

Im Fall der ersten Probe (a) besteht die Randschicht aus einer dünnen äußeren Lage aus metallischem Eisen und einer darunter liegenden Lage aus Eisenoxid, vermutlich FeO . Der daran anschließende Bereich besteht aus agglomerierten Eisenpartikeln. Sie liegen in reduzierter Form vor, weil zu Beginn der Zyklisierung der niedrige Sauerstoffpartialdruck und der noch stattfindende Gastransport ins Innere der Probe eine effiziente Reduktion gewährleisten konnten. Die gleichmäßige Reduktion des Eisenoxids im Speichervolumen wird mit jedoch mit der Ausbildung dichter Schichten während der weiteren Zyklisierung zunehmend behindert und die agglomerierten Partikel scheinen im weiteren Verlauf weder an der Oxidation noch an der Reduktion teilzunehmen.

Im Fall der zweiten Probe (b) bilden sich dagegen keine dichten Schichten aus. Stattdessen sorgt die langsamer ablaufende Reduktion in der durch die Zugabe von 0.2 % Wasserdampf weniger aggressiven Atmosphäre zu einer erhöhten Porosität der Randschichten. Diese lassen zwar einen guten Gastransport zu, der im Vergleich zur trockenen Atmosphäre angehobenen Sauerstoffpartialdruck sorgt jedoch für eine langsamere Reduktionskinetik. Dadurch ist die Probe innerhalb der vorgegeben Zeit von 10 Stunden nicht komplett reduziert. Außerdem kommt es in der Probe aus reinem Eisenoxid zu einer Verdichtung, was die Notwendigkeit des Einsatzes eines Stützoxids verdeutlicht.

Der zweite Fall mit einer weniger aggressiven Atmosphäre ist besser dazu geeignet, die ROB zu simulieren, denn in der Batterie sind prinzipbedingt keine schnellen Gaswechsel möglich. Außerdem kann es nicht vorkommen, dass die Atmosphäre komplett trocken ist. In der ROB ist das Gas nicht mit Argon verdünnt, sodass die Reaktionskinetik deutlich schneller und somit die Ausnutzung des gesamten Speichermaterials gegenüber des hier geschilderten Modellexperiments wahrscheinlicher ist.

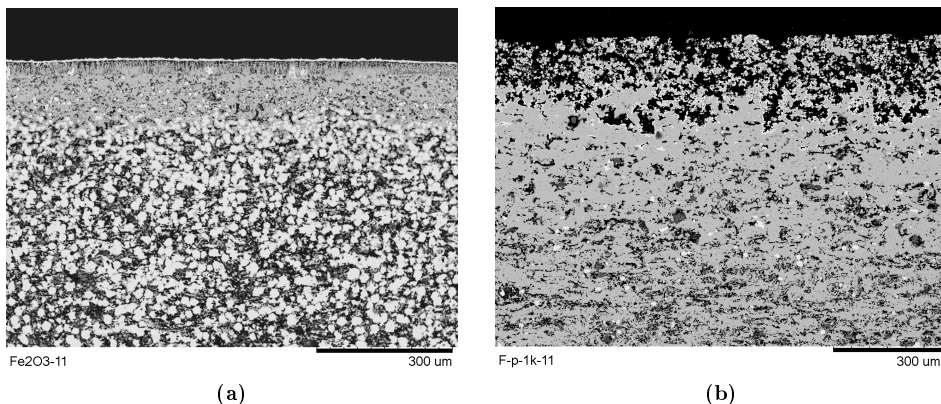


Abbildung 5.23: REM Bilder a) einer unter ursprünglichen Bedingungen für 11 Halbzyklen zyklisierten Probe auf Basis von gepresstem Fe_2O_3 und b) einer analog hergestellten Probe nach 11 Halbzyklen unter für die ROB angepassten Bedingungen.

5.4.2 Einfluss der Porosität

Die Porosität ist im Wesentlichen abhängig von der Zusammensetzung, der Herstellungsrouten und der Sinter Temperatur. Ohne die zusätzliche Verwendung von Porenbildnern wie z.B. Reisstärke weisen gepresste Bauteile bei gleicher Sinter Temperatur (T_S) im Vergleich zu foliengegossenen oder extrudierten Bauteilen eine niedrigere Porosität auf. In Abb. 5.24 ist der Einfluss der Porosität (ϵ) auf das Verhalten einer Probe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) während der Redoxzyklisierung dargestellt.

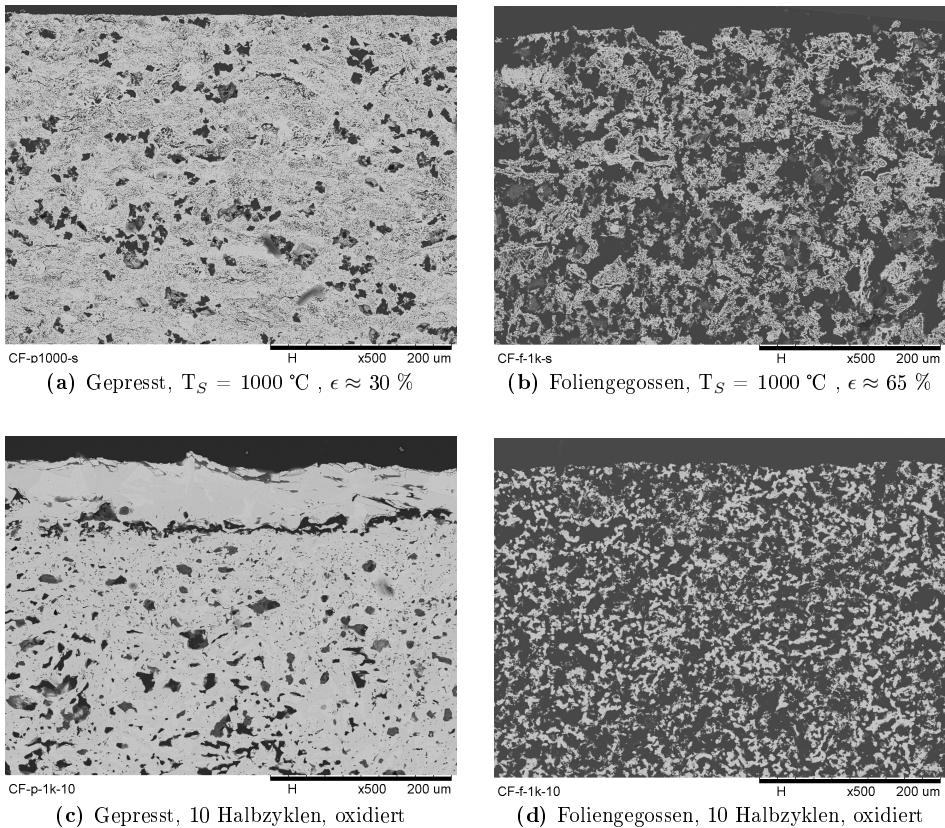


Abbildung 5.24: REM Bilder gepresster (links) und foliengegossener (rechts) Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ nach dem Sintern bei $T_S=1000\text{ °C}$ (a, b), im oxidierten Zustand nach 10 Halbzyklen (c, d) und im reduzierten Zustand nach 11 Halbzyklen (e, f).

Wegen der niedrigeren Porosität ist der Gastransport und -austausch bei gepressten Bauteilen am langsamsten und dementsprechend kann ein großer Gradient in der Gaszusammensetzung im Speichervolumen auftreten. Als Folge entsteht eine starke Triebkraft für die Migration von Eisen zur Speicher Oberfläche und es kommt zur Schichtbildung. Dieser Effekt

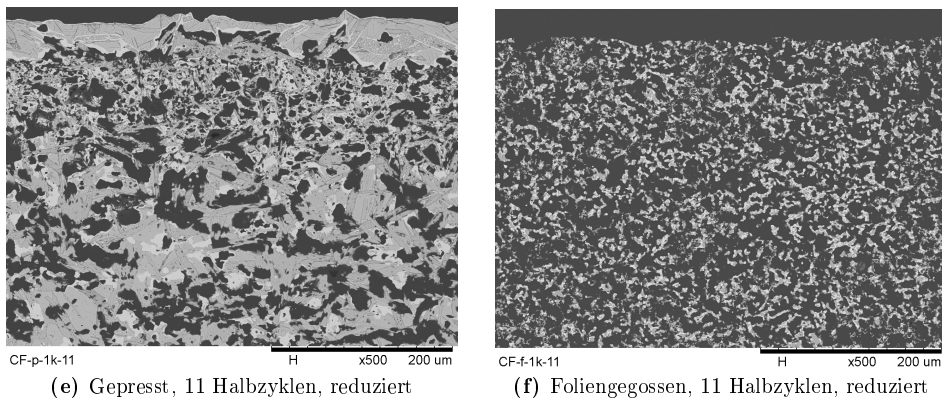


Abbildung 5.24: Fortsetzung: REM Bilder gepresster (links) und foliengegossener (rechts) Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ nach dem Sintern bei $T_S=1000^\circ\text{C}$ (a, b), im oxidierten Zustand nach 10 Halbzyklen (c, d) und im reduzierten Zustand nach 11 Halbzyklen (e, f).

ist bei der Zyklisierung der Proben unter den originalen Bedingungen sehr ausgeprägt.

Unter den an die ROB angepassten Bedingungen tritt er nur noch eingeschränkt und insbesondere bei den dichten gepressten Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ auf. Durch die erhöhte Porosität der foliengegossenen Probe ist zu jedem Zeitpunkt eine schnelle Gasdiffusion gewährleistet, sodass die Ausbildung eines Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks und damit auch die Ausbildung einer äußeren Schicht zuverlässig vermieden werden kann.

5.4.3 Einfluss der Zusammensetzung

In diesem Abschnitt werden die Effekte, die die chemische Zusammensetzung auf die Speicheralterung hat, anhand foliengegossener Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ dargestellt. Dabei muss beachtet werden, dass die miteinander verglichenen Speichermaterialien im Ausgangszustand nach dem Sintern nur ansatzweise eine ähnliche Mikrostruktur aufweisen (vgl. Abb. 5.11 b, d).

Wie zuvor gezeigt, verfügen die Proben über eine ähnliche Porosität, jedoch ist die mittlere Porengröße im Material auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ etwas größer. Dennoch lassen sich materialabhängige Unterschiede feststellen, die in Abb. 5.25 zunächst anhand von Röntgendiffraktogrammen foliengegossener, bei 1000°C gesinterter und anschließend zyklierter Proben erläutert werden. Untersucht wurden dabei Proben nach dem 10. und dem 11. Halbzyklus.

Direkt nach dem Sintern liegt in den Proben aus $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ der Spinell CaFe_2O_4 und Fe_2O_3 vor, während bei den Proben mit 8YSZ nur die Reflexe von Fe_2O_3 und 8YSZ zu erkennen sind (vgl. Abb. 5.13). Nach der Zyklisierung liegen in der Ca-haltigen Probe im oxidierten Zustand (10 Halbzyklen) im Wesentlichen die Phasen CaFe_3O_5 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ sowie andeutungsweise Spuren von Fe_3O_4 vor. Die Probe mit 8YSZ besteht nach 10 Halbzyklen

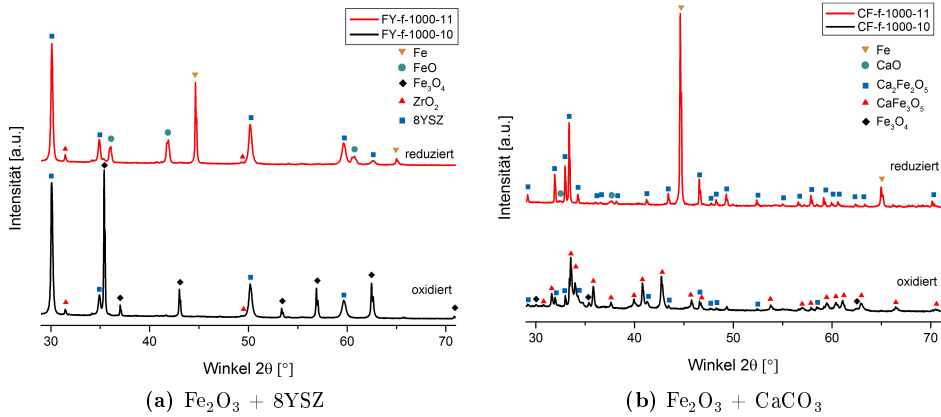


Abbildung 5.25: XRD foliengegossener Proben ($T_S=1000\text{ °C}$) auf Basis von a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ und b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ nach der Zyklierung für 10 bzw. 11 Halbzyklen.

aus Fe_3O_4 und 8YSZ. Allerdings sind hier auch Reflexe von monoklinem ZrO_2 erkennbar. In Proben auf Basis von Fe_2O_3 mit reinem Y_2O_3 entsteht während der Zyklierung eine Mischphase (YFeO_3 [34]). Die Bildung der Mischphase könnte die gute Benetzung der 8YSZ Partikel mit dem Fe_3O_4 erklären. Mittels XRD ist diese Phase bei Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ jedoch nicht nachweisbar, da die gebildete Menge dazu vermutlich nicht ausreicht. Die Anwesenheit von monoklinem ZrO_2 deutet jedoch darauf hin, dass das in 8YSZ enthaltene Y_2O_3 die tetragonale Kristallstruktur verlässt um dann mit Eisenoxid zu reagieren.

In reduziertem Zustand findet sich in beiden Proben metallisches Eisen. In den Proben mit Calcium liegt es gemeinsam mit $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ und CaO vor, während in Anwesenheit von 8YSZ auch noch Reflexe von FeO festzustellen sind. Der Effekt der Entstehung von FeO wird verstärkt, wenn an Stelle von foliengegossenen Proben gepresste Proben mit einer niedrigeren Porosität zyklisiert werden (nicht gezeigt). Die Mikrostruktur der foliengegossenen und zyklisierten Proben findet sich in Abb. 5.26.

Wie zuvor erwähnt, ist der Hauptunterschied der beiden Speichermaterialien, dass im Fall der Ca-haltigen Proben abhängig vom Sauerstoffpartialdruck verschiedene Mischoxidphasen entstehen und zerfallen. In den Proben mit 8YSZ ist die Stützmatrix nicht an der eigentlichen Speicherreaktion beteiligt. Allerdings bietet 8YSZ die Möglichkeit für Interdiffusion von Sauerstoff-Ionen. Außerdem scheint durch die Reaktion von Eisenoxid und Yttriumoxid eine gute Benetzbarkeit zwischen Aktivmaterial und Stützmatrix vorzuliegen. Dadurch wird die Agglomeration der Partikel nicht genügend unterdrückt. Die Inertphase, die fein verteilt in der Probe vorliegt, ist somit nicht in der Lage, eine ausreichende Stützfunktion zu gewährleisten.

Dementsprechend beginnt das Material in den ersten 11 Halbzyklen bereits zu agglomerieren. Dabei werden die 8YSZ Partikel in die Agglomerate einverleibt, ohne dass eine nennenswerte Hinderung der Agglomeration feststellbar ist (vgl. Abb. 5.26 c, d).

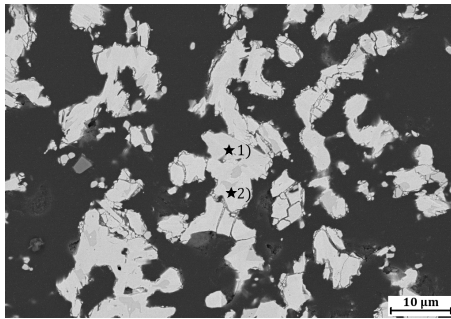
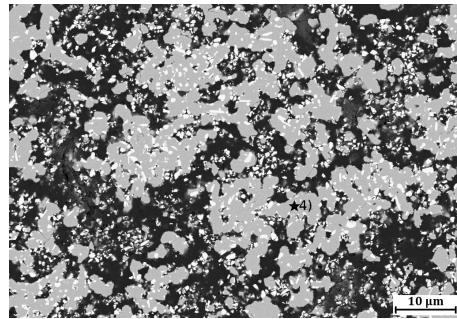
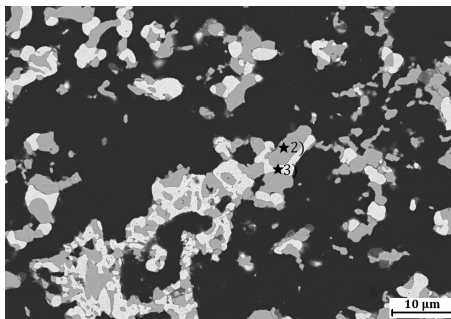
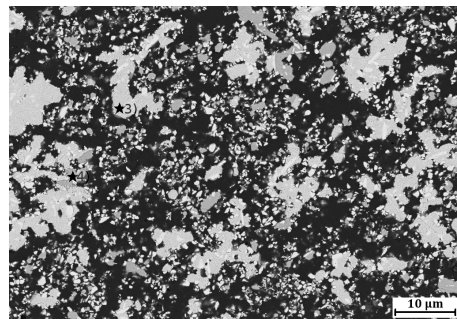
(a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$, 10 Halbzyklen, oxidiert(b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$, 10 Halbzyklen, oxidiert(c) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$, 11 Halbzyklen, reduziert(d) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$, 11 Halbzyklen, reduziert

Abbildung 5.26: REM Bilder foliegegossener Proben ($T_S=1000\text{ °C}$) auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ (a, c) und $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ (b, d) nach der Zyklisierung für 10 bzw. 11 Halbzyklen. Für die Proben aus $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ wurde die Phasenzusammensetzung mittels EDX bestimmt: 1) CaFe_3O_5 , 2) $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, 3) Fe und 4) Fe_3O_4 . 8YSZ ist in b) und d) als fein verteilte weiße Phase zu erkennen.

Auch bei dem Material mit Calcium kommt es während der ersten Zyklen zu einer Vergrößerung der Mikrostruktur und einer verringerten Porosität gegenüber dem Zustand nach dem Sintern. Dieser anfängliche Alterungseffekt wird im weiteren Verlauf aber durch die gute Stützwirkung des Mischoxids eingeschränkt und kommt mit zunehmender Zyklenzahl nahezu zum Erliegen (vgl. Abschnitt 5.4.4).

5.4.4 Einfluss der Zyklenzahl

Die Degradation der Speicher ist neben den oben aufgeführten mikrostrukturellen Eigenschaften und der Speicherzusammensetzung abhängig von der Anzahl an durchgeführten Zyklen. Im Fall von 8YSZ als Stützoxid mit dem vorliegenden Partikelgrößen- und Mischungsverhältnis zur aktiven Phase ist davon auszugehen, dass eine Degradation im Sinne von Agglomeration insbesondere von metallischem Eisen und schließlich auch eine Schichtbildung nicht zu vermeiden ist.

Demgegenüber steht der Speicher auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$, dessen Stützoxid an der Speicherreaktion aktiv beteiligt ist, sodass sich Mischoxide ausbilden. Abb. 5.27 zeigt die Phasenzusammensetzung im oxidierten und im reduzierten Zustand nach 10/11 bzw. 40/41 Halbzyklen.

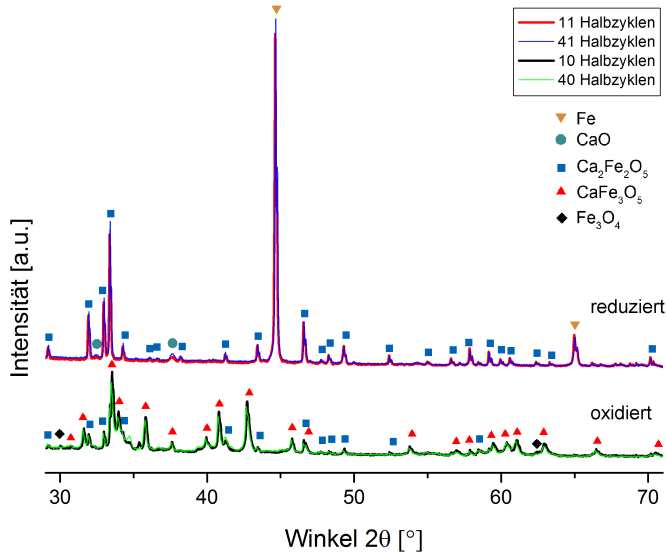


Abbildung 5.27: XRD nach 10/11 bzw. 40/41 Halbzyklen foliengegossener, bei 1000 °C gesinterter Speicher auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$.

Für die verschiedenen Zyklenzahlen sind die Diffraktogramme der jeweils oxidierten und der reduzierten Proben nahezu identisch. Somit stimmen auch die Phasenzusammensetzung und -anteile weitgehend überein. Das deutet darauf hin, dass es nicht zu Degradationerscheinungen gekommen ist, die die Reaktion beeinträchtigen. Allerdings ist die Reaktionsdauer im Ofen mit 10 Stunden pro Halbzyklus relativ lang. Daher kann es sein, dass sich die Proben zu Beginn der Reaktion unterschiedlich verhalten und nur der Endzustand identisch ist. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen entstehen während der Reduktion nur geringfügige Mengen an CaO, was darauf hinweist, dass $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ nur langsam reduziert und die Reduktion niedrigere Sauerstoffpartialdrücke benötigt, als die Reduktion von FeO (vgl. Abschnitt 4.1.2). Der Vergleich der Mikrostruktur der nach 10 bzw. 11 Halbzyklen und der für 40 bzw. 41 Halbzyklen ausgelagerten Proben findet sich in Abb. 5.28.

Auffällig ist, dass nach 40 Halbzyklen eine Partikelvergrößerung gegenüber 10 Halbzyklen stattgefunden hat. Eine Veränderung der kumulativen Porosität ist dabei jedoch nicht zu verzeichnen. Die Porosität liegt weiterhin durchweg im Bereich von 70%, also erwartungsgemäß etwas höher als nach dem Sintern. Da sich die Phasenzusammensetzung nach 10 bzw. 11 Halbzyklen kaum von der nach 40 und 41 Halbzyklen unterscheidet und die Porosität sich auf einem hohen Niveau befindet, wird die Partikelagglomeration als unkritisch bewertet. Auf eine höhere Zyklenzahl im Redoxofen wird aus Gründen der langen Messzeit verzichtet, weshalb für eine Bewertung der Langzeitstabilität Batterietests herangezogen werden.

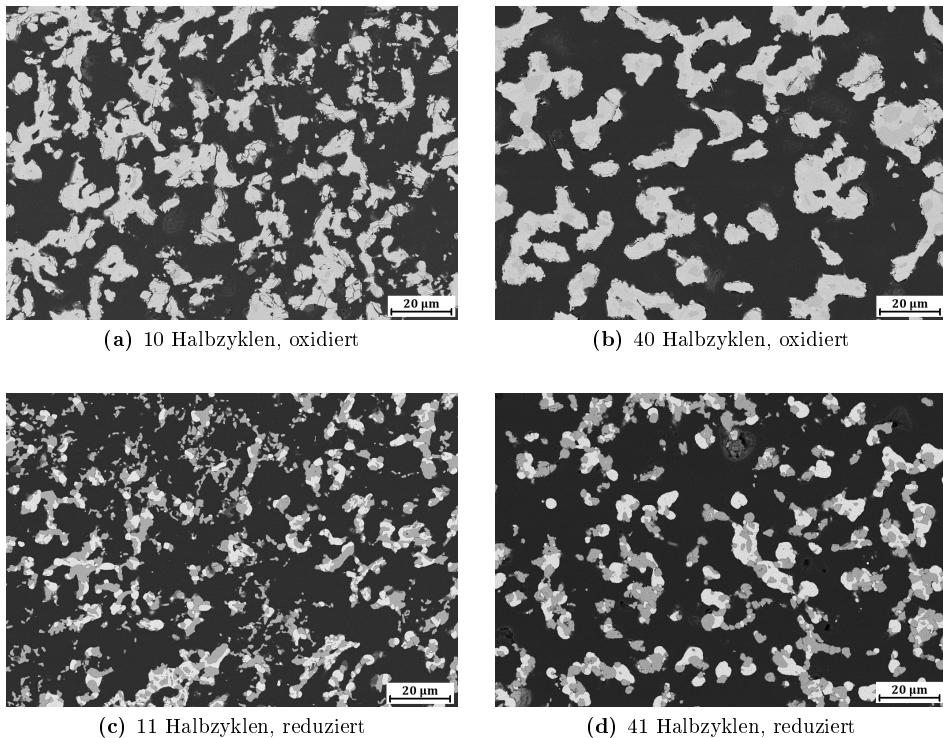


Abbildung 5.28: REM Bilder foliengegossener Proben ($T_S=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ nach der Zyklisierung in oxidiertem Zustand nach (a, b) 10 bzw. 40 Halbzuklen und (c, d) reduziert nach 11 bzw. 41 Halbzuklen.

5.4.5 Weitere Einflussparameter

Die Untersuchungen des Speichermaterials während der Redoxzyklentests beschränkt sich auf den Einfluss der als wichtig identifizierten Porosität (Herstellungsverfahren) und der chemischen Zusammensetzung sowie der Zusammensetzung der Redox-Atmosphäre. Der im Vergleich dazu weniger wichtige und teils schwer zugängliche Einfluss der verwendeten Partikelgrößen, der Betriebstemperatur sowie der Gasgeschwindigkeit bleibt unberücksichtigt. Ebenso unberücksichtigt bleibt der Einfluss der Zykeldauer.

Im galvanostatischen Betrieb der Batterie ergibt sich die Zykeldauer automatisch aus der Spannungsantwort und ein Halbzuklus ist beendet, sobald das Speichermaterial die Spannung nicht mehr puffern kann. Im Ofen ist die Zykeldauer auf 10 Stunden pro Halbzuklus festgelegt, was im Zuge dieser Arbeit nicht variiert wurde. Die Temperatur lag konstant bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die oben genannten Einflussgrößen können durchaus einen erheblichen Unterschied im Redoxverhalten und im Alterungsverhalten der Speichermaterialien ausmachen. Die Betriebstemperatur ist beispielsweise ein wichtiger Parameter für den ionischen Transport und

die Reaktionsraten in Festkörpern aber auch für die Diffusion in der Gasphase. Demnach sollte bei einer Verringerung der Betriebstemperatur die Diffusion in der Gasphase relativ zu dem ionischen Transport und der Reaktionskinetik im Festkörper bedeutsamer werden, was Auswirkungen auf die optimale Mikrostruktur des Speichermaterials haben kann. Außerdem bestimmt die Betriebstemperatur auch die Tendenz des Materials zu agglomerieren (Nachsintern).

Damit geht auch die optimale Dimensionierung der Partikel der Ausgangsstoffe einher. Der Einfluss der Partikelgrößen und des Verhältnisses der Partikelgrößen der aktiven und der stabilisierenden Bestandteile des Speichers ist nicht Bestandteil dieser Arbeit, ist aber vermutlich eine wichtige Größe, deren gezielte Einstellung eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit und des Degradationsverhaltens des Speichers zur Folge haben kann.

Dies ist besonders im Falle der Speicher auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ wichtig, da das Stützoxid keine wesentliche Reaktion mit der Aktivkomponente eingeht und auch nicht sintert (übliche Sintertemperatur von 8YSZ: 1400 °C), aber dennoch die sich im Volumen veränderliche Aktivkomponente auf Abstand halten muss. Für Speicher auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ kann das ursprüngliche Verhältnis der Partikelgrößen über die Phasenreinheit und -verteilung vor und während der Zyklisierung entscheiden.

Weiterhin ist auch die Gasgeschwindigkeit ein wichtiger Einflussparameter. Es gibt Konzepte für (tubulare) ROB [36, 37], in denen ein Gasfluss durch das Speichermaterial aktiv herbeigeführt wird, wodurch sich die Reaktionsraten und der Wärmetransport ändern können. In der Jülicher ROB herrscht jedoch kein Gasfluss, weshalb auch in den Zyklientests eine minimale, konstante Flussrate gewählt wurde.

5.5 Batterietests

Reale Batterietests dienen in dieser Arbeit zum Funktionsnachweis des ROB-Konzepts. Sie geben Aufschluss über die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle, des Speichermaterials und deren Wechselwirkung. Im Laufe dieser Arbeit sind elf oxidkeramische Batterien getestet worden. Leider kam es bei vier Batterien bereits in der Aufheizphase zu einem elektrischen Kurzschluss zwischen den Zellebenen. Der Grund hierfür ist die im Vergleich zum üblichen F-10 Design der SOC eine verringerte Steifigkeit des Interkonnektors und einer dadurch stärkeren Durchbiegung. Außerdem mussten weitere 4 Tests aufgrund zu großer Leckage abgebrochen werden.

Eine Liste aller angestrebten Batterietests befindet sich im Anhang (vgl. Tab. A.1). In diesem Abschnitt werden die elektrochemischen Daten der zwei Batterien F1002-152-ROB ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) und F1002-153-ROB ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$) miteinander verglichen.

5.5.1 Elektrochemie

Nach dem Einbau der Batterie in den Teststand, dem Fügen mit 100 h Haltezeit zur Auskristallisation des Glaslots und der Reduktion der Brenngaselektrode beginnt die Testprozedur. Abb. 5.29 zeigt eine Übersicht des Testprotokolls anhand der ROB F-1002-ROB-153 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$).

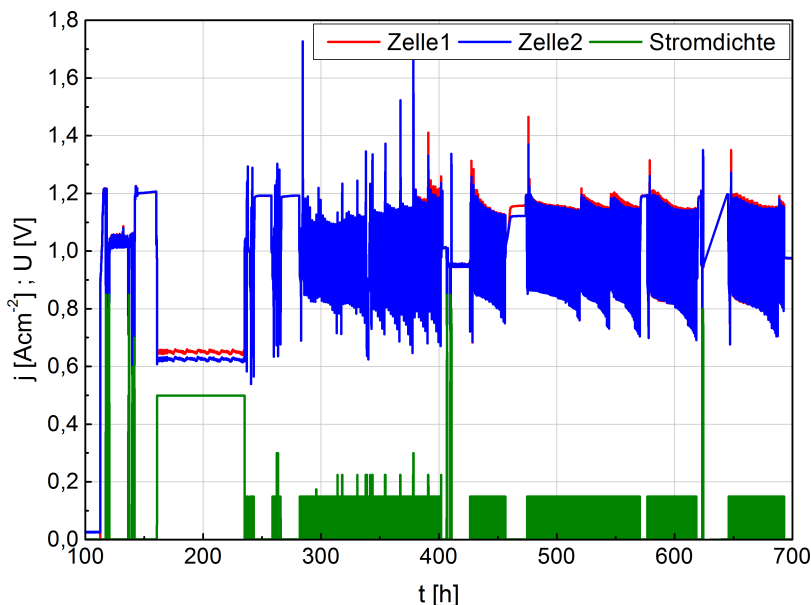


Abbildung 5.29: Zeitabhängiger Verlauf der Stromdichte und der Spannungskennlinie während des gesamten Testzeitraums der ROB F-1002-ROB153 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$) bei $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Zunächst werden bei geöffnetem Ventil (vgl. Abb. 4.8) Kennlinien der Zellen aufgenommen. In Abb. 5.30 ist eine repräsentative Kennlinie der Zellen aus dem Stack F-1002-ROB 153 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$) für Stromdichten bis $\pm 900\text{ mA/cm}^2$ dargestellt.

Im Ruhezustand besteht die Brenngasatmosphäre jeweils zur Hälfte aus H_2O und aus H_2 ($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2 = 1:1$). Das entspricht einer offenen Zellspannung von 953 mV . Sobald Stromfluss einsetzt, steigt die Zellspannung für den Elektrolysemodus und sinkt im Brennstoffzellen Modus. Dies hat einerseits mit der Änderung der Gaszusammensetzung durch die Zellreaktion zu tun und andererseits mit den Leitungsverlusten (Ohmscher Widerstand) in der Zelle. Die Aktivierungspolarisation ist sehr gering und kann vernachlässigt werden. Mit der Erhöhung der Stromdichte steigt im Brennstoffzellenbetrieb die Zelltemperatur, was auf Ohmsche Wärme und die exotherme Wasserstoffoxidation zurückzuführen ist. Im Elektrolysemodus ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt, da die Elektrolyse von Wasserdampf endotherm ist.

Im Anschluss an die Messung der Kennlinien beginnt der eigentliche Batterietest und der Brenngasraum wird geschlossen. Die Gaszufuhr an der Brenngaselektrode wird unterbrochen, sodass das Speichermaterial die Zusammensetzung der Brenngasatmosphäre und somit auch die Zellspannung bestimmt.

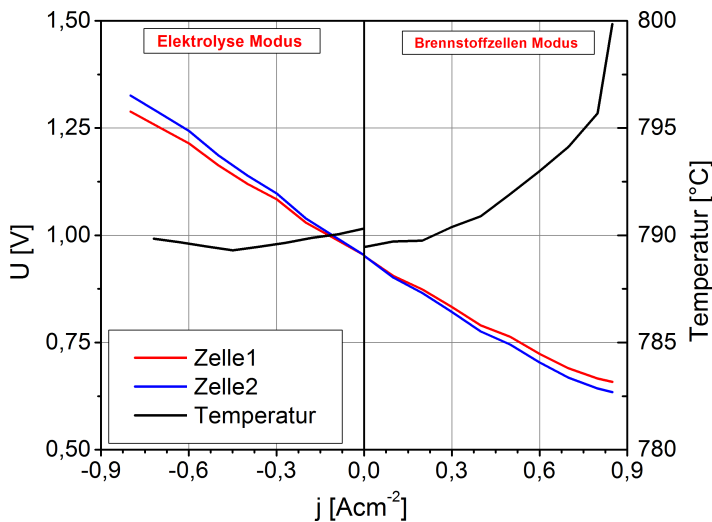


Abbildung 5.30: Repräsentative Strom-Spannungskennlinie eines ROB Stacks (ROB F-1002-ROB-153) bei Stromdichten bis $\pm 900 \text{ mA/cm}^2$ bei 800°C . Für $j = 0$ ist das $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ Verhältnis 1:1.

Ergebnisse des Stacks F-1002-ROB-152 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$)

Im Betrieb mit manuellem Umschalten zwischen Laden und Entladen können unterschiedliche Stromdichten verwendet werden. Dies erlaubt Rückschlüsse auf limitierende Prozesse und die Wechselwirkung zwischen Speicher und Zelle. Abb. 5.31 zeigt die Spannung der Zellen der ROB 152 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) für 150, 225 und 300 mA/cm^2 .

Ein Anheben der Stromdichte führt zu einer verkürzten Lade- und Entladedauer. Zum Ende eines Halbzyklusses steigt oder fällt die Spannung drastisch, was den Zeitpunkt identifiziert, ab dem das Speichermaterial nicht mehr in der Lage ist, die Atmosphäre ausreichend schnell zu puffern. Bei erhöhten Stromraten kommt es schon zu Beginn des Ladens zu einer Spannungsspitze. Dies hängt vermutlich mit der örtlichen Trennung von Zelle und Speichermaterial zusammen. Der anfängliche Strompuls führt zu einer schnellen Änderung der Gaszusammensetzung an der Elektrodengrenzfläche. Durch Diffusion und Reaktion im Speicher fällt die Spannung erneut, wird kurz gepuffert und steigt zum Ende des Zyklus wieder stark an. Es fällt auf, dass diese Effekte im Ladebetrieb stärker ausfallen als im Entladebetrieb. Ein Grund hierfür ist die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit des Speichers in den verschiedenen Betriebsmodi. Das Entladen (Oxidation des Speichers) ist exotherm und läuft schneller ab als das endotherme Laden (Reduktion). Somit kann der Speicher im Entladebetrieb der Zelle besser folgen.

Die Spannung der Zellen stellt sich für die unterschiedlichen Stromdichten auf unterschiedliche Plateauwerte ein, da der Ohmsche Anteil mit der Stromdichte zunimmt. Entsprechend ist im Ladebetrieb (Elektrolysemodus) die Spannung für höhere Stromdichten zu höheren, im Entladebetrieb (Brennstoffzellenmodus) zu niedrigeren Spannungen verschoben. Beide Zellen verhalten sich sehr ähnlich, allerdings wird bei Zelle 1 eine Leckage vermutet,

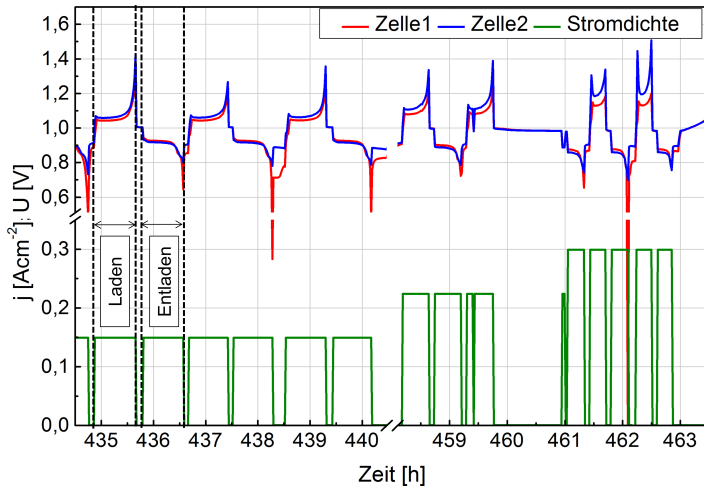


Abbildung 5.31: Lade-Entladezyklen der Batterie ROB152 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) bei 800°C und unterschiedlichen Stromdichten. Bei 150 mA/cm^2 beträgt die Dauer eines Halbzyklus für Laden und Entladen jeweils ca. 48 Minuten

wodurch die Spannung beim Entladen schneller und drastischer einbricht. Das ist auch der Grund, warum bei diesem Stack auf eine automatisierte Zyklisierung verzichtet wurde. In Summe wurden daher nur etwa 20 volle Zyklen durchgeführt, bevor der Stacktest beendet wurde.

Ergebnisse des Stacks F-1002-ROB-153 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$)

Der Stack F1002-ROB-153 wurde nach Abschluss der manuellen Zyklen automatisch betrieben. Hierbei wurde eine konstante Stromdichte von 150 mA/cm^2 eingestellt. Die Zykluszeiten sind abhängig von der Menge und der Art des verwendeten Speichermaterials. Während der automatischen Zyklisierung der Batterie mit 150 mA/cm^2 dauert ein Halbzyklus ca. 30 Minuten. Es konnten so ca. 260 Zyklen nachgewiesen werden, bevor der Stack planmäßig abgeschaltet wurde. 20 Zyklen davon sind in Abb. 5.32 dargestellt.

Die sich einstellende Spannung ist im Wesentlichen abhängig von der Gaszusammensetzung und den Ohmschen Verlusten. Erstere wird durch die Wechselwirkung zwischen der Stromdichte der Zelle und der Reaktion im Speichermaterial bestimmt. Letztere sind lediglich von der Stromdichte und den Eigenschaften der Zelle abhängig. Aus Abb. 5.32 ist ersichtlich, dass eine Degradation des Speichermaterials stattfindet, denn die Spannung fällt während des Entladens immer weiter ab, was auf einen Kapazitätsverlust hindeutet und dazu führt, dass die Zykluszeit verkürzt werden muss.

In Abb. 5.33 sind jeweils zwei aufeinander folgender Zyklen der beiden Batterien dargestellt. Der direkte Vergleich der beiden Batterien ist nur eingeschränkt möglich, da die Batterie ROB 152 lediglich 20 Zyklen im manuellen Betrieb gelaufen ist und dann abgeschaltet werden musste, während ROB 153 deutlich mehr Zyklen und dementsprechend auch eine stärkere Materialbeanspruchung erfahren hat.

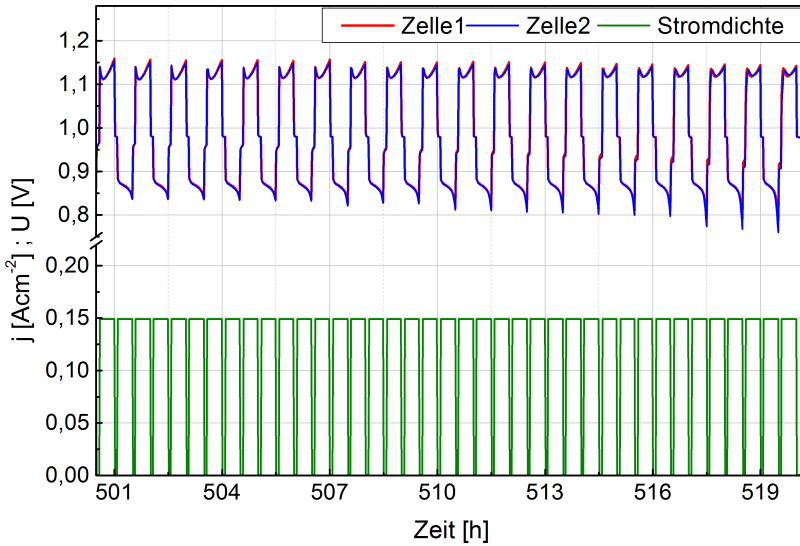
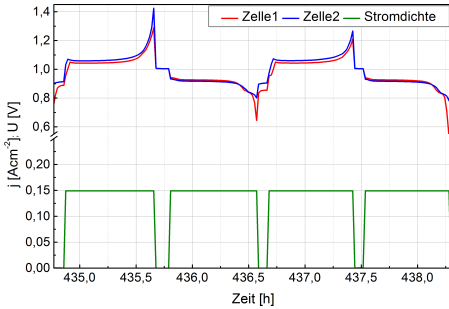
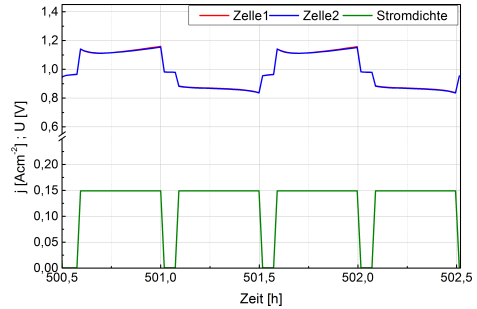


Abbildung 5.32: Zyklus 50-70 der 260 automatischen Lade-Entlade Zyklen der ROB 153 bei 800 °C und einer Stromdichte von 150 mA/cm². Die Skalierung der y-Achse weicht zu der aus Abb. 5.31 ab.



(a) ROB152



(b) ROB153

Abbildung 5.33: Vergleich des Spannungsverlaufs während zwei aufeinander folgender ROB Zyklen für a) ROB152 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) und b) ROB153 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$).

Der deutlichste Unterschied zwischen beiden Zyklendarstellungen ist, dass im Fall a) die Zykluszeit noch nicht gut an das Speichermaterial angepasst ist. Während im Fall b) die Spannung beim Laden nach einem kurzen Überspringen zu Beginn eines Zyklus auf ein Niveau von 1115 mV gepuffert wird, befindet sich das Plateau in a) bei nur knapp 1050 mV. Auch scheint es dort kein Überspringen zu geben.

5.5.2 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur des Speichers nach dem Betrieb liefert neben dem Abfall der Spannung während der Batterietests entscheidende Hinweise, ob Alterung eingetreten ist oder nicht. Der Vergleich der Mikrostrukturen der Speicher aus dem Stackbetrieb und den Redoxzyklentests gibt außerdem Rückschlüsse darüber, ob sich die Redoxzyklentests eignen, um das Speicherverhalten ex-situ zu untersuchen. Die Mikrostruktur eines foliengegossenen Speichers auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ ist in Abb. 5.34 gezeigt.

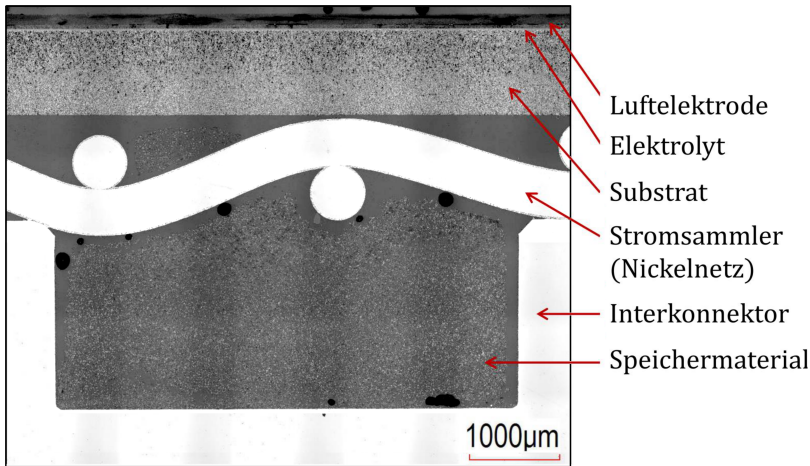


Abbildung 5.34: Aus 36 Einzelbildern (Lasermikroskop) zusammengesetztes Bild eines Querschnitts der Batterie F1002-ROB-148 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$) nach dem Betrieb für 200 Zyklen.

Der Speicher ist während der Vorversuche dieser Arbeit für etwa 200 Zyklen im Batteriebetrieb zyklisiert worden [82]. Im abgebildeten Ausschnitt ist es nicht zur Ausbildung von Schichten gekommen und auch die Agglomeration von Partikeln hat nur in geringem Umfang stattgefunden. Bei der Wiederholung des Versuchs (F1002-ROB-153) mit identischen Speichermaterial und einer vergleichbaren Anzahl an Zyklen kann anhand von REM Bildern die Degradation nachgewiesen werden. Abb. 5.35 zeigt die entsprechenden Mikrostrukturen der Speicherbausteine welche an unterschiedlichen Stellen des Interkonnektors entnommen wurden (vgl. Abb. A.1 a).

In beiden Abbildungen ist eine deutliche Schichtbildung zu erkennen. Die Schicht besteht aus dichtem Eisenoxid (FeO und Fe_3O_4). Entsprechend der Dicke der Schicht existiert darunter eine Lage, in der es zu einer Verarmung an Eisen kommt. Am Zellrand scheint dieser Effekt stärker ausgeprägt als in der Mitte der Zelle.

Mittels XRD konnte in den Speicherproben der ROB 153 monoklines ZrO_2 nachgewiesen werden, was erneut dafür spricht, dass Yttriumoxid aus 8YSZ abgebaut wird und mit Eisenoxid reagiert. Die gefundenen Ergebnisse deuten ein ähnliches Verhalten der Speicher auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ in der Batterie und in den Redoxtests an. Trotz dieser Tendenz kann eine genaue Übereinstimmung nicht nachgewiesen werden, da es zu deutlichen lokalen Unterschieden des Speicherverhaltens im Batteriebetrieb gekommen ist.

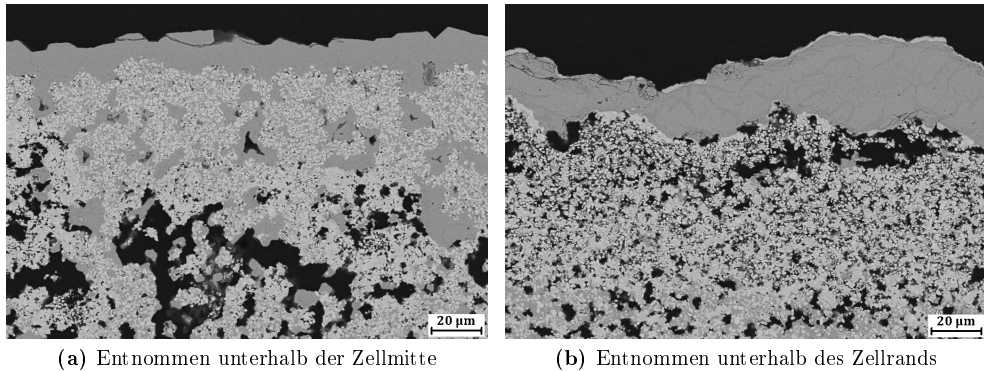


Abbildung 5.35: REM Aufnahmen foliegegossener Speicherelemente auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$, entnommen an unterschiedlichen Stellen der ROB 153 nach 260 Zyklen. Die Abkühlung der ROB erfolgt im geladenen (reduzierten) Zustand unter Schutzatmosphäre

Dieses lokal unterschiedliche Verhalten der Speicherelemente ließ sich in unterschiedlicher Ausprägung in allen ROB-Tests feststellen (vgl. Anhang A). Das deutet darauf hin, dass die Art und Weise der Betriebsführung und das Design noch nicht vollständig ausgereift sind. Allerdings sind die genauen Ursachen bisher im Detail ungeklärt und es können hierzu nur Vermutungen angestellt werden. Eine Möglichkeit ist, dass einige der Speicherelemente während des Betriebs elektrisch kontaktiert waren und sich deren Temperatur durch den Stromfluss so stark erhöht hat, dass sie stärker gesintert sind.

Eine weiterer möglicher Grund für das lokal unterschiedliche Verhalten ist, dass im Bereich des Manifolds des Interkonnektors (vgl. A.2) ein größeres Gasvolumen zur Verfügung steht und somit die Reaktionsbedingungen für die Speicherelemente weniger aggressiv sind. Zudem kommt, dass die Speicherelemente in den äußeren Nuten nicht direkt unter dem aktiven Zellbereich liegen und vermutlich weniger starken Änderungen der Atmosphäre ausgesetzt sind. Allerdings lässt sich der Einfluss der längeren Diffusionswege in der Gasphase anhand der in Kapitel 3 erzielten Ergebnisse der Modellrechnungen zum Gastransport relativieren.

Wegen des stark unterschiedlichen Verhaltens der Speicherelemente in den verschiedenen Batterietests lässt sich keine dieser Möglichkeiten abschließend bestätigen oder ausschließen. Eine Aussage, zu welchem Zeitpunkt (Aufheiz-, Betriebs-, Abkühlphase) des Testverfahrens sich diese Unterschiede ausbilden, ist ebenfalls nicht möglich.

Für die Batterie ROB 152 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) zeigen die Speicherelemente nach nur wenigen manuellen Zyklen lokal deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur. Dies ist in Abb. 5.36 für ein Speicherelement aus dem Randkanal und eines aus einem der mittleren Kanäle dargestellt. Darin entspricht die Mikrostruktur aus Abb. 5.36 a) der erwünschten porösen Mikrostruktur mit einem verknüpften Porennetzwerk und Porendurchmessern von 1-10 μm . REM Aufnahmen einer Bruchfläche der gleichen Probe verdeutlichen die hochporöse Struktur des Materials (vgl. Abb. 5.37 a).

Neben der porösen Struktur, welche sehr gut für den Austausch von Reaktionsgasen

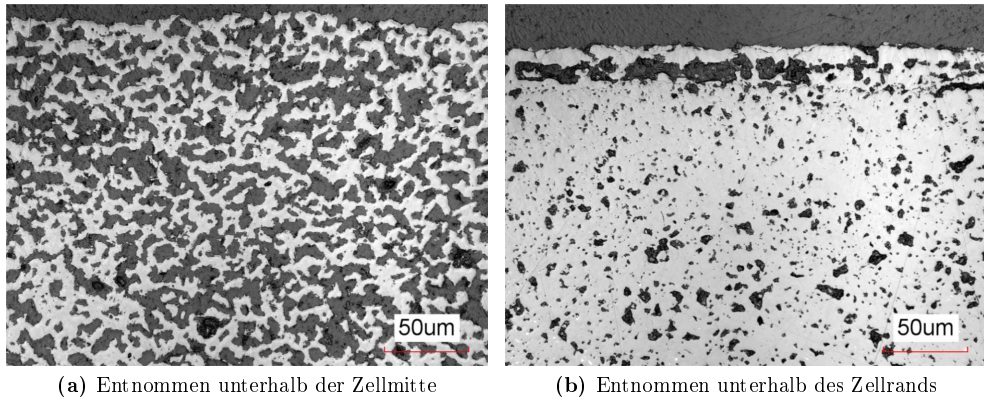


Abbildung 5.36: Lasermikroskopie Aufnahmen foliengegossener Speicherelemente, entnommen an unterschiedlichen Stellen der ROB 152 nach 20 manuellen Zyklen. Die Speicher liegen im oxidierten Zustand vor

geeignet zu sein scheint, lassen sich anhand der Aufnahme in Abb. 5.37 b) auch die plattenartigen Kristalle wiedererkennen, die schon während der Synthese von CaFe_3O_5 beobachtet wurden (vgl. Abschnitt 5.1).

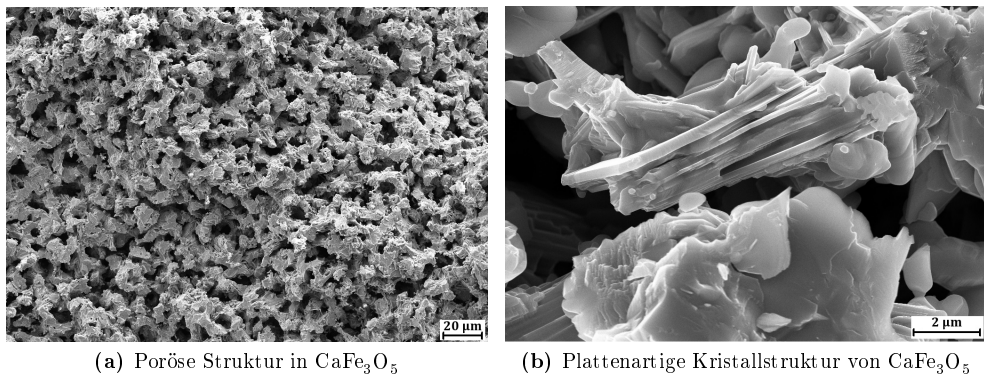


Abbildung 5.37: REM Aufnahmen einer Bruchfläche eines foliengegossenen Speicherelements, entnommen direkt unterhalb der Zellmitte einer der Zellen der ROB 152 in unterschiedlichen Vergrößerungen.

5.6 Reaktionsmechanismus im Speichermaterial auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$

Die Untersuchung des Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Leistungsfähigkeit und das Alterungsverhalten haben gezeigt, dass Speichermaterialien auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ sich bezüglich der Redoxreaktion grundlegend anders verhalten als solche auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$. Da für den Betrieb und die Betriebsstrategie

der Batterie eben diese Redoxreaktion von entscheidender Bedeutung ist, muss der Reaktionsverlauf insbesondere für das Ca-haltige Material genauer untersucht werden, da bei der Reaktion eine Reihe von komplexen Mischoxiden durchlaufen wird.

Die Bildung dieser Mischoxiden kann im Vergleich zu dem System ohne Ausbildung von Mischoxiden zu unterschiedlichen limitierenden Prozessen führen und im Batteriebetrieb unterschiedliche Spannungsplateaus hervorrufen.

Für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurde einerseits synthetisiertes Pulver (CaFe_3O_5) verwendet und mittels Mößbauerspektrometrie, XRD und Thermogravimetrie untersucht. Andererseits wurden foliengegossene Proben ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$) gesintert und anschließend unter Synthesebedingungen (Ar-4% H_2 -9% H_2O , vgl. Abschnitt 4.3) ausgelagert, sodass auch hier CaFe_3O_5 als Hauptphase vorlag. Diese wurden dann in einer Thermowaage für unterschiedliche Zeiten reduziert und anschließend mittels XRD und REM untersucht.

5.6.1 Mößbauerspektrometrie

Für ein besseres Verständnis des Reduktionsvorgangs wurden an dem durch Mahlen und Wärmebehandlung synthetisierten Pulver am Jülicher Zentrum für Forschung mit Neutronen (JCNS) Mößbauerspektren aufgenommen und ausgewertet. Wie in Abschnitt 4.9.5 erwähnt, ist die Mößbauerspektrometrie in der Lage, Auskunft über den Oxidationszustand von Eisen-Ionen im Kristallgitter zu geben. Diese Information kann dazu beitragen, den zeitlichen Ablauf der Reaktion und die dafür nötigen Bedingungen aufzuklären. In Abb. 5.38 sind die erzielten Mößbauer-Spektren der angegebenen Zustände dargestellt [129].

Das in Abb. 5.38 a) dargestellte Mößbauerspektrum des Materials in synthetisiertem Zustand bei 25 °C ist komplex. Es weist drei unterschiedliche Subspektren auf. Erstens sind zwei durch den Zeemann-Effekt aufgespaltene, magnetische Sextette erkennbar. Zweitens befinden sich im Zentrum des Spektrums zwei paramagnetische Peaks und drittens eine breite, ebenfalls magnetische Komponente im Bereich von -4 bis +4 mm/s.

Das Spektrum in Abb. 5.38 b) weist eine einfache scharfe Linie mit einer schmalen Schulter bei -0.1 mm/s auf. Nach der Reduktion für 8 h in Ar-4% H_2 weitet sich das Spektrum zu einem Singlet auf (Abb. 5.38 c). Durch Abkühlen auf Raumtemperatur wandelt sich das Spektrum in ein magnetisches Sextet um, welches bei 0 mm/s mit einer weiteren breiten Komponente überlappt (Abb. 5.38 d).

Für das Fitting des Spektrums a) wurden zwei Sextette verwendet, welche typisch für Eisenoxid sind (M1,M2). Die spektralen Eigenschaften von CaFe_3O_5 (D1+D2) wurden aus [130] übernommen. Nach Konvergenz des Fits für die ersten beiden Komponenten des Spektrums wurden diese vom Spektrum abgezogen und die dritte Komponente untersucht (IN). Eine breite Linie mit einer antiferromagnetischen hyperfeinen Feldverteilung wurde benutzt, um diese Spektralverteilung anzufitten [131, 132].

Tab. 5.1 fasst die Parameter des resultierenden Fits für alle Zustände zusammen. M1 and M2 repräsentieren Magnetit (Fe_3O_4) [133] und D1+D2 entsprechen den Fe^{3+} -Ionen und den $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ im Gitter von CaFe_3O_5 . Allerdings existieren keine publizierten Mößbauer-Daten einer Phase im Phasendiagramm (vgl. Abb. 4.2) welche der Komponente IN entsprechen. Der Isomershift von IN deutet auf Fe^{3+} hin und überstöchiometrisches $\text{CaFe}_3\text{O}_{5+x}$ könnte eine mögliche Erklärung sein, die auch mit den XRD-Daten vereinbar ist.

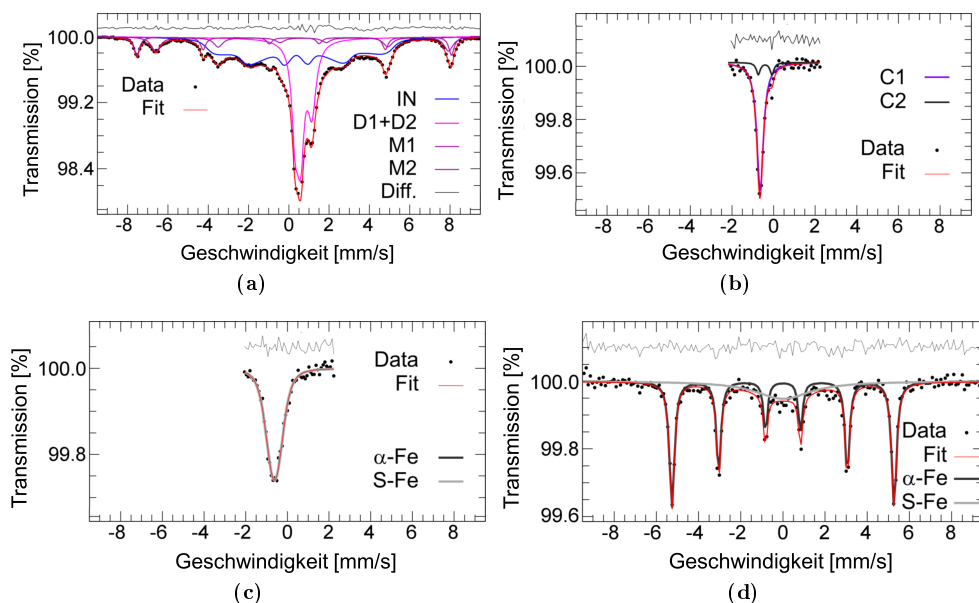


Abbildung 5.38: Gefittete Mößbauer Spektren von CaFe_3O_5 aufgenommen in Argon. a) in synthetisiertem Zustand bei 25 °C, b) bei 770 °C, c) bei 770 °C nach Reduktion in Ar-4\%H_2 für 8h und d) nach Reduktion in Ar-4\%H_2 für 8h und Abkühlung auf 25 °C [129].

Spektrum b) lässt sich deutlich leichter interpretieren. Die stark negative Isomerververschiebung von -0.66 mm/s der Hauptkomponente C1 deutet darauf hin, dass die Eisenionen nicht dreiwertig sind. Vielmehr lässt sie auf die Anwesenheit von Fe^{4+} bzw. $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{5+}$ mit schnellem Wertigkeitswechsel durch Elektronenaustausch schließen. Dieser Fall ist unter Berücksichtigung eines ähnlichen, für SrFeO_{3-y} in [134] publizierten Verhaltens wahrscheinlicher und weist auf einen - möglicherweise Sauerstoff defizienten - Perowskiten hin. Die Komponente C2 ist schwieriger zu identifizieren und könnte auf Fe^{3+} hindeuten. Allerdings ist die Quadrupolaufspaltung für Brownmillerit zu klein [135–137] und die Isomerverschiebung ähnelt der eines unterstöchiometrischen Perowskiten $\text{SrFeO}_{2.83}$ [134].

Spektrum c) ist nicht eindeutig. Mit Hinblick auf die Spektren b) und d) ist superparamagnetisches Eisen (S-Fe) die wahrscheinlichste Erklärung. Das Spektrum wird mittels magnetischer 3D-Relaxation gefittet [138, 139]. Die Curie Temperatur von α -Eisen (770 °C) lässt ein sehr kleines hyperfeines Feld vermuten und Partikelgrößen im Bereich unterhalb 1 μm erklären die schnelle magnetische Relaxation. Die Spektralverteilung ähnelt stark der Verteilung, die bei 768 °C für metallisches Eisen gemessen wird [140]. Die Isomerverschiebung von -0.62 ± 0.04 mm/s liegt nahe zu der von α -Eisen bei dieser Temperatur (-0.52 mm/s, [140]) und ein systematischer Fehler von -0.1 mm/s bei den Hochtemperaturmessungen kann nicht ausgeschlossen werden, da eine Re-kalibrierung nicht möglich war. Zuletzt lässt sich das Spektrum d) mittels eines magnetischen Sextetts mit den Parametern

Tabelle 5.1: Aus den Messungen gefittete Spektralparameter: Isomer Shift (δ), Quadrupol Splitting (ΔE_Q), Linienbreite (Γ), alle in [mm/s], Hyperfein Magnetfeld (B_{hf}) in [T], Die relative Fläche (A) in [%] und die magnetische Relaxationsfrequenz ν in [MHz] des Materials in den angegebenen Zuständen in Argon.

	A [%]	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	B_{hf} [T]	Γ [mm/s]	ν [MHz]
a) Syntheseprodukt 25°C						
IN	44.7±0.6	0.46±0.01	0.19±0.02	28.0±0.1	0.52±0.05	-
D1	14.1±0.5	0.45±0.01	0.32±0.01	-	0.35±0.01	-
D2	22.9±0.8	0.81±0.01	0.66±0.01	-	0.50±0.01	-
M1	10.3±0.6	0.68±0.01	-0.04±0.02	45.1±0.1	0.53±0.04	-
M2	8.0±0.5	0.26±0.01	0.00±0.01	48.5±0.5	0.32±0.02	-
b) 770°C in Ar						
C1	90±3	-0.65±0.04 [†]	-	-	0.38±0.03	-
C2	10±3	-0.41±0.04 [†]	0.6±0.1	-	0.23±0.00	-
c) 770°C in Ar nach Reduktion in Ar-4%H_2 für 8 h						
S-Fe	100	-0.62±0.04 [†]	-	3.6±0.1	0.23±0.00	7±1
d) Reduziert, nach Abkühlung auf 25°C in Ar						
α -Fe	74±3	0.00±0.06	-	32.7±0.4	0.27±0.02	-
S-Fe	26±3	0.00±0.06	-	32.7±0.4	0.27±0.02	140±30

[†] Ein systematischer Fehler von bis zu -0.1 mm/s ist aufgrund des Kalibriervorgangs nicht ausgeschlossen.

von α -Eisen bei 25 °C anfiten.

Zusammengefasst deuten die Messungen mittels Mößbauerspektrometrie darauf hin, dass sich die Eisen-Ionen in CaFe_3O_5 bei Raumtemperatur in einem der Stöchiometrie entsprechenden gemischt zwei- und dreiwertigen Zustand befinden. Bei hoher Temperatur ändert sich dieser Oxidationszustand zu höheren Werten. Allerdings ist unklar, wieso der Oxidationszustand der Eisenionen oberhalb von 3+ liegt. Durch Reduktion wird nahezu das gesamte Eisen in den metallischen Zustand (Wertigkeit 0) versetzt.

Entgegen der ursprünglichen Idee, war eine in situ Verfolgung der Reaktion nicht möglich. Durch die Hochtemperaturmessungen wurden jedoch einige unerwartete Eigenschaften des Materials aufgedeckt. Obwohl der Mechanismus nicht bis ins Detail verstanden ist, ist der höherer Oxidationszustand des Eisens für den Betrieb der Batterie durchaus willkommen, da so die Anzahl der ausgetauschten Elektronen steigt. Für die weitere Aufklärung des Reaktionsmechanismus werden andere Methoden wie die Thermogravimetrie herangezogen.

5.6.2 Thermogravimetrie foliengegossener Proben

Für die thermogravimetrischen Analysen werden foliengegossene Proben auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ bei 1000 °C an Luft für 3 h gesintert und anschließend bei 900 °C in Ar-4 H_2 -9 H_2O ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-18}$ bar) wärmebehandelt. Dadurch wird die Phase CaFe_3O_5 , die das Speichermaterial im entladenen Zustand aufweist, eingestellt. Anschließend werden die Proben in der TGA für unterschiedliche Dauer zunächst reduziert, was den Ladebetrieb repräsentiert. Einige Proben erfahren nach der Reduktion eine erneute Oxidation, um eine Entladung zu

simulieren. Der Versuchsplan und die Phasenzusammensetzung der Proben nach der Durchführung ist in Tab. 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Isotherme Thermogravimetrie - Untersuchungen bei 800°C an foliengegossenen, gesinterten (1000 °C, 3h, Luft) und wärmebehandelten Proben (900°C, 6h in Ar-4H₂-9H₂O, pO₂ ≈ 10⁻¹⁸ bar).

Probe	Dauer und Art der Behandlung	Zusammensetzung der Probe
TG-0	–	CaFe ₃ O ₅ und Fe ₃ O ₄
TG1	60 min Reduktion (R.)	Fe+CaFe ₃ O ₅ +Ca ₂ Fe ₂ O ₅
TG-2	90 min R.	Fe+CaFe ₃ O ₅ +Ca ₂ Fe ₂ O ₅
TG-3	120 min R.	Fe+Ca ₂ Fe ₂ O ₅
TG-4	180 min R.	Fe+Ca ₂ Fe ₂ O ₅
TG-5	300 min R.	Fe+CaO+Ca ₂ Fe ₂ O ₅
TG-6	540 min R.	Fe+CaO+Ca ₂ Fe ₂ O ₅
TG-7	480 min R. + 120 min Oxidation (O.)	Fe ₃ O ₄ +CaFe ₃ O ₅ +Ca ₂ Fe ₂ O ₅
TG-8	480 min R. + 150 min O.	CaFe ₃ O ₅ +Fe ₃ O ₄ +Ca ₂ Fe ₂ O ₅
TG-9	480 min R. + 210 min O.	CaFe ₃ O ₅ +Fe ₃ O ₄ +Ca ₂ Fe ₂ O ₅
TG-10	480 min R. + 270 min O.	CaFe ₃ O ₅ +Fe ₃ O ₄ +Ca ₂ Fe ₂ O ₅

Abb. 5.39 zeigt den Verlauf der Massenänderung der Proben auf Basis von Fe₂O₃ + CaCO₃ in Abhängigkeit der Reduktions- bzw. Oxidationsdauer.

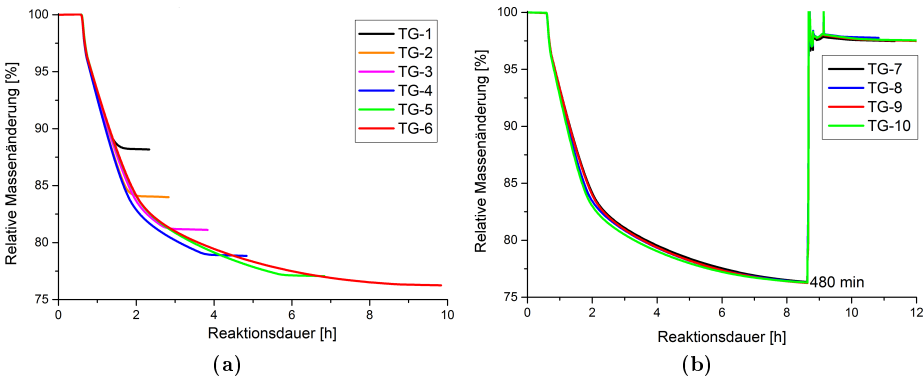


Abbildung 5.39: Verlauf der relativen Massenänderung einer foliengegossenen und bei 900 °C gesinterten Probe (Fe₂O₃ + CaCO₃) während der thermogravimetrischen Messung bei 800 °C in a) Ar-2%H₂ (Reduktion) und b) Ar-2%H₂-7%H₂O (Oxidation) für die angegebene Dauer der Reaktion. Das plötzliche Abflachen der Kurven in a) korreliert mit dem Abschalten des Gasstroms.

Es ist zu erkennen, dass der Verlauf der Reduktion mit zunehmender Zeit langsamer voranschreitet und nach 6h (TG-5) 77.7 % des Initialgewichts vorliegen, was dem theoretischen Minimum bei der vollständigen Reduktion von CaFe₃O₅ zu CaO und Fe entspricht. Nach etwa 9 Stunden Reduktion beträgt das Restgewicht 76.2 % des Ausgangswertes, was

dafür spricht, dass anfänglich nicht nur CaFe_3O_5 vorlag, sondern auch Fe_3O_4 (theor. Wert: 72.4 %, vgl. Abschnitt 5.1).

Die Kurven zeigen, dass die in den Redoxtests gewählte Zeit von 10 h pro Halbzyklus angemessen ist um eine vollständige Reduktion der Speichermaterialien durchzuführen. In der Batterie ist diese lange Dauer nicht von Nöten, da das Reaktionsgas nicht mit Argon verdünnt ist.

Die Oxidation verläuft deutlich schneller als die Reduktion und ist in weniger als 20 Minuten abgeschlossen, sodass zum Ende der Experimente in allen Proben 97.5% des Ausgangsgewichts vorlagen. Beim Umschalten zwischen Reduktionsschritt und Oxidationsschritt wird für wenige Minuten ein Vakuum angelegt, weshalb die Messkurve kurzzeitig ausschlägt und unrealistische Werte anzeigt werden.

Während des Verlaufs lassen sich bereits nach kurzer Reduktionsdauer und nach etwa 90 Minuten Reduktion ein Verlangsamung der Reduktionsgeschwindigkeit erkennen. Diese können einerseits mit dem Auftreten von Phasen, deren Reduktion langsamer abläuft, oder mit der Ausbildung eines Schichtsystems auf der Probe zu tun haben.

Um dies genauer zu untersuchen, wird in einem weiteren Schritt das gleiche Material in Form von Pulver in einer thermogravimetrischen Waage reduziert. Die dabei gemessene Änderung der Masse ist in Abb. 5.40 gezeigt.

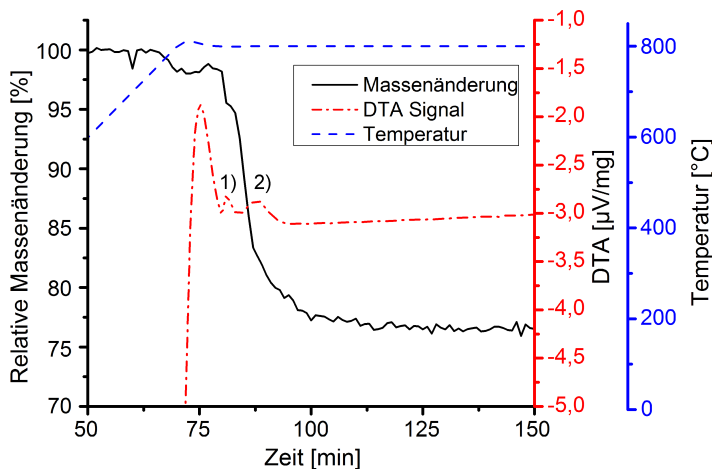


Abbildung 5.40: Verlauf der relativen Massenänderung eines synthetisierten CaFe_3O_5 -Pulvers während der mit Differenzthermoanalyse (DTA) gekoppelten Thermogravimetrie bei 800 °C in Ar-4H_2 . 1) und 2) bezeichnen endotherme Phasenumwandlungen

Nach Erreichen der Temperatur von 800 °C wird auf reduzierende Atmosphäre umgeschaltet. Damit verbunden ist ein erster Ausschlag in beiden Signalen (TG und DTA). Erst dann beginnt die eigentliche Reduktion. Nach einem anfänglichen raschen Abnahme der Masse kommt es zu einem ersten Knick in der Kurve. Dieser Knick fällt zeitgleich auf ein endothermen Peak (1) im DTA Signal, was auf eine Phasenumwandlung hindeutet. Von da an verliert die Probe weiterhin zügig an Masse bis zu einem zweiten Knick, der ebenfalls

mit einem endothermen Peak (2) im DTA Signal zusammenfällt. Der nachfolgende Verlauf kennzeichnet sich durch eine Verlangsamung der Massenreduktion und einer Annäherung an den theoretischen Wert von 77 %. Der Verlauf zeigt, dass eine vollständige Reduktion des Pulvers stattfindet und dass diese Reduktion im vorliegenden Fall offensichtlich in zwei Teilschritten abläuft.

Nachfolgende XRD Messungen an allen foliengegossenen Proben verdeutlichen den Vorgang der Reduktion und der anschließenden Oxidation. Ausgehend von einer Probe, die im wesentlichen aus CaFe_3O_5 und geringen Anteilen Fe_3O_4 besteht, erfolgt während der Reduktion eine schrittweise Umwandlung zu CaO und Fe über das Zwischenprodukt $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (vgl. Abb. 5.41a).

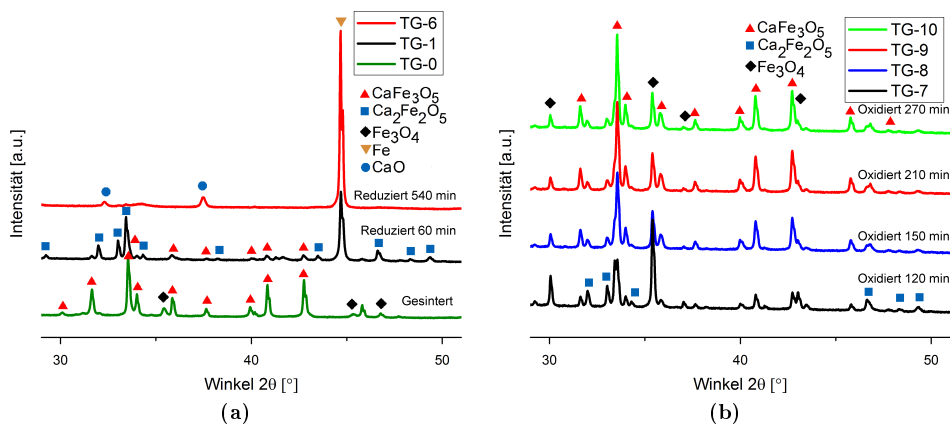


Abbildung 5.41: Röntgendiffraktogramme a) der reduzierten Proben nach der angegebenen Reduktionsdauer und b) der Proben nach Reduktion für 480 min und anschließender Oxidation für unterschiedliche Haltezeiten.

Während die Messungen der Gewichtsveränderung während der Oxidation keine oder nur geringe Unterschiede aufzeigen, zeigen die XRD Messungen der Oxidation (vgl. Abb. 5.41b) anfänglich starke Reflexe von Fe_3O_4 , deren Intensität mit zunehmender Oxidationszeit zugunsten der Intensität der Reflexe von CaFe_3O_5 zurückgeht. Die Intensität der Reflexe der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ bleiben hingegen im Verlauf der Oxidation nahezu unverändert.

Das Vorliegen der Phase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ in allen Zuständen, außer nach 540 Minuten Reduktion deutet darauf hin, dass die Phase relativ stabil ist. Dies ist vermutlich einer der Gründe für die zuvor diskutierte gute Stützwirkung in diesem Speichermaterial. Allerdings wird so auch etwas Eisen gebunden und steht nicht als Aktivmaterial zur Verfügung, was zu einer Reduzierung der Kapazität der Batterie führt.

Die Mikrostruktur einer für 60 Minuten reduzierten Probe (TG-1) und einer re-oxidierten Probe (TG-10) sind in Abb. 5.42 und Abb. 5.43 dargestellt. Besonders bei der reduzierten Probe ist die metallographische Preparation aufgrund der hohen Porosität und der geringen Festigkeit der Struktur erschwert. Während des Polierens kommt es zum Ausbruch von Stücken der keramischen Phase, welche im weiteren Verlauf die weichere metallische Phase zerkratzen.

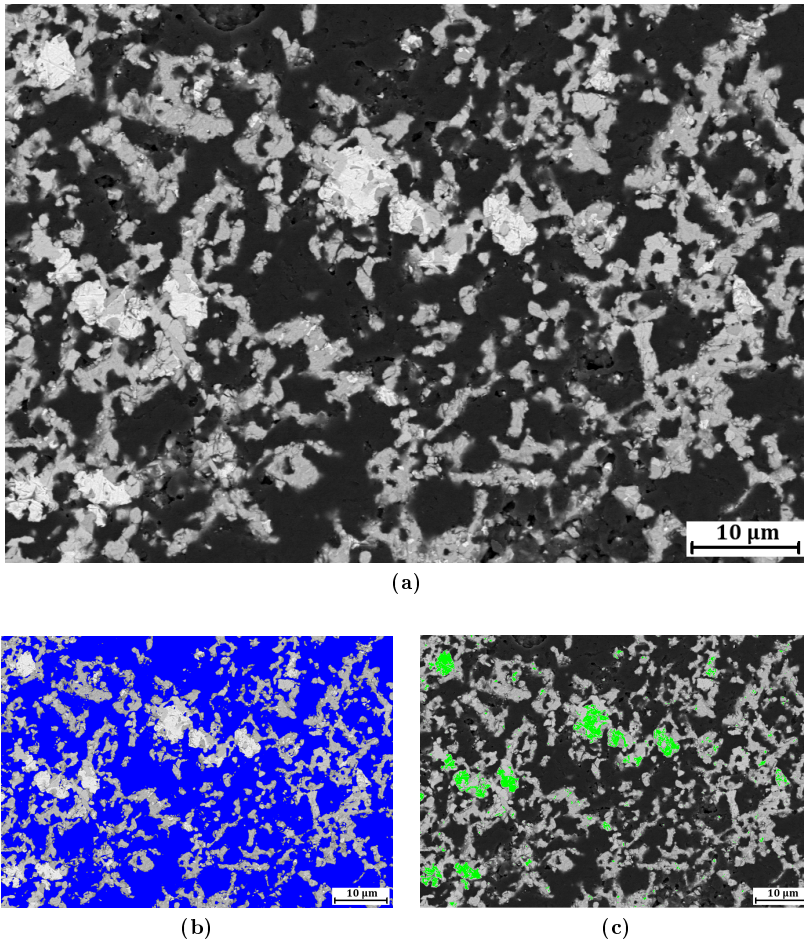


Abbildung 5.42: Original und eingefärbte Schliffbilder (REM) der Probe TG-1 nach isothermer Reduktion in Ar-2\%H_2 für 60 min. Blau (b) sind Poren bzw. Einbettmasse und Grün (c) ist metallisches Eisen. Bei den hellgrauen Bereichen handelt es sich um die oxidischen Phasen der Probe, welche aus CaFe_3O_5 und $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ bestehen.

Wegen der erschwerten Präparation der Proben mit sowohl metallischen als auch oxidischen Anteilen wird die Porosität anhand eines kleineren Ausschnitts im REM (nachpoliert durch Ionenätzen) abgeschätzt (ca. 60 %, vgl. Abb. 5.42 b)). Hierbei ist auch der Anteil an reduziertem Eisen (c) in der oxidischen Matrix besser zu erkennen (ca. 15 Flächen-% bezogen auf Feststoff).

Eine analoge Darstellung zur Abb. 5.42 ist für die Probe nach 270 minütiger Re-Oxidation in Abb. 5.43 dargestellt. Nach der Re-Oxidation weist diese eine geringere Porosität von 45 % auf. Dies lässt sich durch die Volumenzunahme des Oxids gegenüber dem metallischen

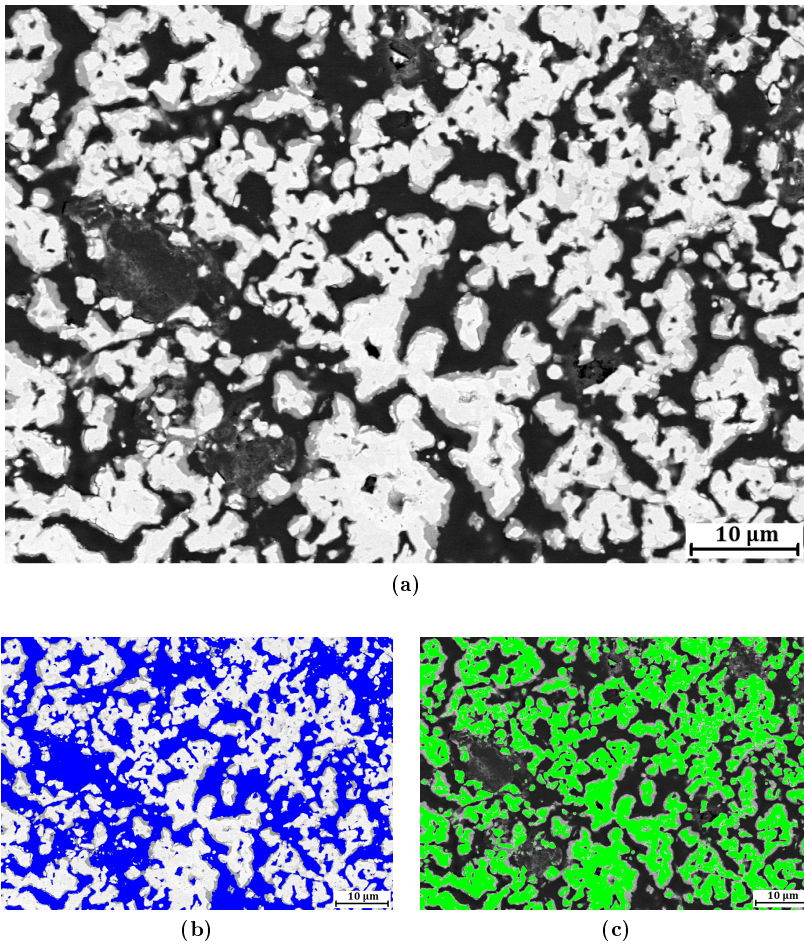


Abbildung 5.43: Original und eingefärbte Schliffbilder (REM) einer Probe (TG-10) nach isothermer Reduktion bei 800 °C in Ar-2% H_2 für 480 min und anschließender Oxidation in Ar-2% H_2 -7% H_2O für 270 min. Blau dargestellt (b) sind Poren, Grün (c) ist vermutlich CaFe_3O_5 mit einem grauen Saum einer weiteren oxidischen Phase, wahrscheinlich Fe_3O_4 .

Zustand erklären. Das Porennetzwerk bleibt aber erhalten. Dabei ist das Material zwischen den Poren offenbar zweiphasig. Um einen hellen Kern (In Abb. 5.43 c hervorgehoben) herum befindet sich eine etwas dunklere Phase, die wegen der kleinen Abmessungen nicht mit EDX identifiziert werden konnte. Anhand der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie lässt sich jedoch vermuten, dass es sich um Fe_3O_4 handelt.

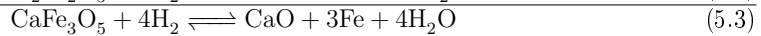
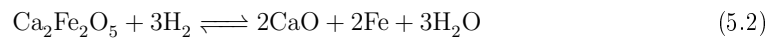
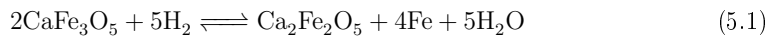
5.6.3 Redoxzyklisierung

Nach der Analyse mittels Thermogravimetrie wurden die Speicher für 10 (oxidierten Zustand) und 11 Halbzyklen (reduzierter Zustand) für jeweils 10 h redoxzykliert. Die gewonnenen Ergebnisse decken sich mit denen aus Abschnitt 5.4. Anhand der zuvor gewonnenen Ergebnisse und REM Bildern Abb. 5.44 a) lässt sich ein Reaktionsmechanismus wie in Abb. 5.44 b) vermuten.

Nach dem Sintern besteht das Speichermaterial aus Fe_2O_3 und CaFe_2O_4 . Der Speicher ist aufgrund der Herstellung mittels Foliengießen sehr porös. Einerseits liegen viele kleine Poren vor, die durch das Ausbrennen der Organik zustande gekommen sind. Andererseits existieren auch deutlich größere Poren welche sich auf den Zerfall von CaCO_3 zu $\text{CaO} + \text{CO}_2$ zurückführen lassen (vgl. Abschnitt 5.3.4). Während der Redoxzyklisierung wird das Material mehrfach oxidiert und reduziert. Dabei ändert sich die Mikrostruktur signifikant. Die Mikroporosität verschwindet, allerdings steigt die Gesamtporosität. Im reduzierten Zustand liegen einzelne Inseln aus metallischem Eisen vor, welche durch CaO bzw. durch $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ getrennt werden.

Durch diese Phasenseparation wird effektiv verhindert, dass sich große Fe-Agglomerate bilden. Dieser Mechanismus trägt wesentlich dazu bei, dass das Speichermaterial auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ eine geringere Tendenz zu mikrostrukturell bedingten Alterung zeigt als Speicher auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{YSZ}$ bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$. Bei der anschließenden Oxidation reagieren die beiden Phasen miteinander und mit der Gasphase und es bildet sich CaFe_3O_5 . Außerdem bildet sich Fe_3O_4 an Stellen, an denen kein Calcium vorliegt. Durch Diffusion gleicht sich dies im Lauf der Zeit an, sodass das Material im Kern einphasig ist. Die wiederholte Redoxreaktion führt dazu, dass sich Eiseninseln ausbilden und wieder abbauen. Die Calciumreiche Phase dient gewissermaßen als Schwamm, der Eisen aufnehmen und auch wieder abgeben kann. Durch die Zunahme des spezifischen Volumens der Partikel während der Oxidation kann es dazu kommen, dass sich benachbarte Partikel berühren. Somit kommt es auch in diesem Material zu einer langsamen Materialvergrößerung.

Die während der Mößbauerspektrometrie, der Thermogravimetrie und der Redoxzyklisierung gefundenen Erkenntnisse legen eine zweistufige Reaktion entsprechend Gl. 5.1 und 5.2 nahe. Zusammengefasst ergibt sich Gl. 5.3.



Dieser Reaktionsverlauf ist in Anbetracht der Messergebnisse der wahrscheinlichste. Nach 8 h Reduktion liegt noch immer nicht reduziertes Eisen im Material als $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ vor, sodass beim Laden der Batterie vermutlich Gl. 5.2 der limitierende Schritt ist.

Der überwiegende Teil der Messungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde an feinen Pulvern durchgeführt. In der ROB kommen aber verhältnismäßig dicke und poröse Speicherelemente zum Einsatz, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit der Teilreaktionen unterschiedlich ausgeprägt sein kann.

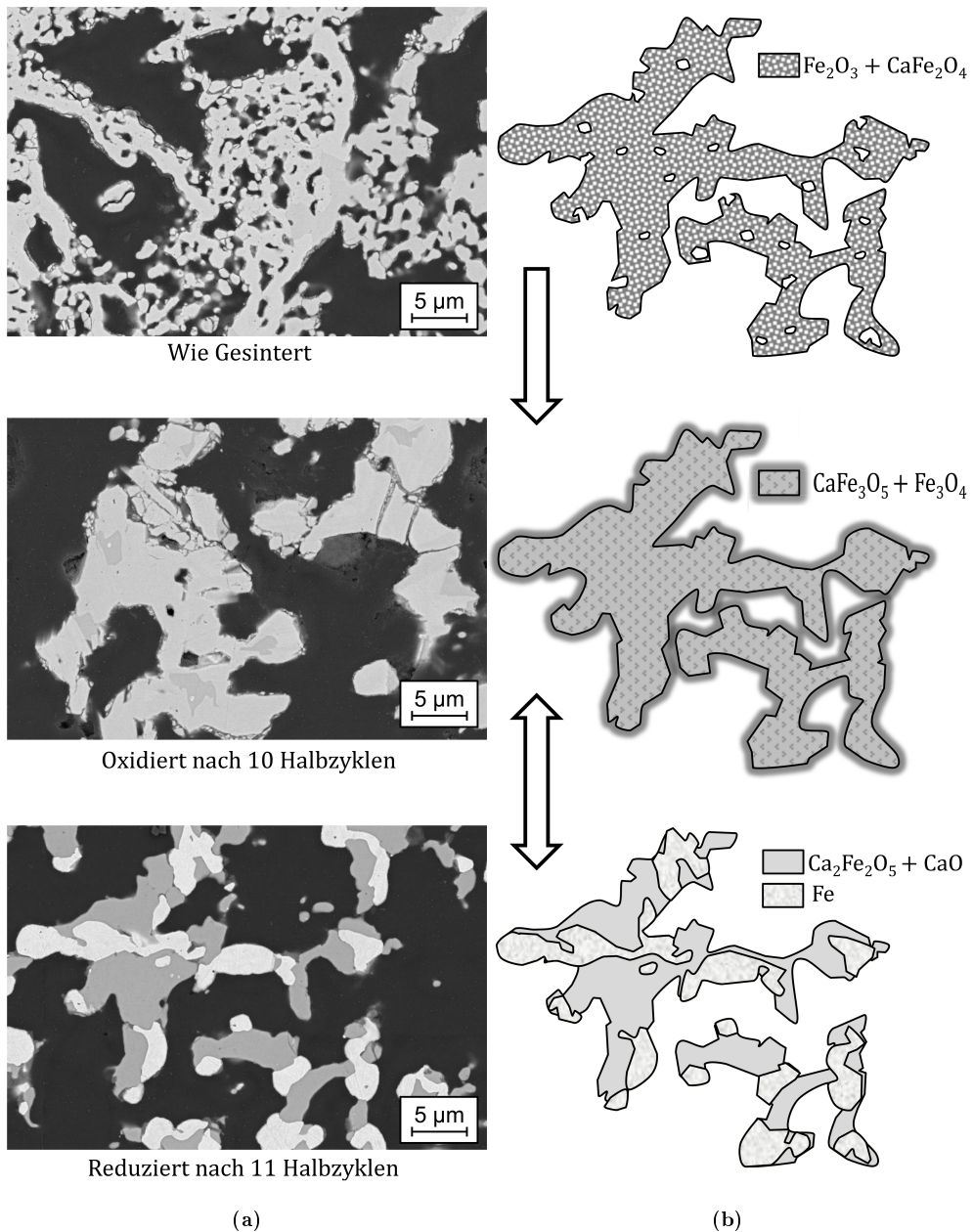
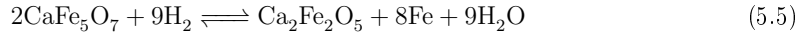


Abbildung 5.44: REM Aufnahmen (a) der Mikrostruktur von foliengegossenem $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ in gesintertem, reduziertem und re-oxidiertem Zustand und b) schematische Darstellung der mikrostrukturellen Veränderungen der Partikel während der wiederholten Zyklisierung dieses Speichermaterials.

Das kann zur Folge haben, dass neben den Hauptreaktionen Gl. 5.1 und Gl. 5.2 auch die durch das Phasendiagramm (vgl. Abb. 4.2) nahegelegten Nebenreaktionen (Gl. 5.4 und Gl. 5.5) auftreten. Diese können ebenfalls den Ladezyklus verlangsamen.



Die einzelnen Teilreaktionen der ROB müssten anhand der Spannungsplateaus der Batterie nachvollzogen werden können (vgl. Abschnitt 5.5). Möglich ist aber auch, dass diese Reaktionen zu schnell bzw. überlagert stattfinden und daher nicht eindeutig im Spannungsverlauf erkannt werden können. Zudem könnte es sein, dass sie nur in geringem Umfang stattfinden, sodass der Nachweis mittels elektrochemischer Daten und ex-situ XRD nicht möglich ist.

6 Einstufung der oxidkeramischen Batterie

Die oxidkeramische Batterie (ROB) ist eine neuartige Batterie im Entwicklungsstadium, die auf dem Prinzip einer Brennstoffzelle aufbaut. Eine Besonderheit ist, dass es bei Verwendung dieser Batterie möglich ist, Kapazität und Leistung getrennt voneinander zu dimensionieren, da die eigentliche Speicherung von Energie nicht in der Elektrode sondern im örtlich getrennten Speichermaterial stattfindet. Durch die Verwendung von günstigem und einfach verfügbarem Eisen bzw. Eisenoxid als Energiespeichermaterial ist die ROB auch aus ökonomischen Gesichtspunkten attraktiv.

6.1 Technologische Aspekte

Wie in Kapitel 2 beschrieben, besteht die Batterie aus einer regenerativen Brennstoffzelle (rSOC) als Leistungseinheit und einem auf Eisen basierendem Speichermaterial, welches für die Kapazität der Batterie sorgt. Durch die jahrelange Brennstoffzellen- und Elektrolyseforschung ist die Jülicher rSOC ein ausgereiftes Produkt, welches durch die Integration von Speichermaterialien mit relativ geringem Aufwand in eine ROB überführt werden kann. Daher liegt der Fokus der Entwicklung der Batterie auf dem Speichermaterial und dessen Mikrostruktur. Dabei steht insbesondere die Langlebigkeit des Speichers als Entwicklungsziel im Vordergrund.

Ausgehend von reinem Eisen/Eisenoxid als Aktivmaterial kann eine Speicherkapazität von bis zu 1600 Wh/kg errechnet werden. Allerdings führt der Betrieb der Batterie unter Verwendung von reinem Eisen/Eisenoxid zu einer raschen Degradation der Speicher aufgrund von Sintervorgängen, worunter die Leistungsfähigkeit der Batterie leidet. Deshalb wurde der Einfluss der Zugabe weiterer Oxide zum Aktivmaterial geprüft, die in erster Linie der mikrostrukturellen Änderung entgegenwirken sollen.

Unter diesen Oxiden erweisen sich insbesondere CaO und ZrO_2 als sogenannte Stützmatrix vielversprechend, da sie die Vergrößerung des Aktivmaterials und damit die Degradation einschränken können. Die beiden genannten Oxide unterscheiden sich wesentlich hinsichtlich ihrer Stützwirkung (vgl. Kapitel 5). Während CaO mit Eisenoxid eine reversible Reaktion eingeht, ist ZrO_2 unter den Betriebsbedingungen inert. Es ist naheliegend, dass der Einsatz von Stützoxiden bei einem vorgegebenen Speichervolumen zu einer verringerten Kapazität der Batterie führt. Im Fall von ZrO_2 oder 8YSZ beträgt diese Einschränkung 25-30 %, was in einer theoretischen Kapazität von etwa 1000 Wh/kg resultiert. Für das Material mit CaO liegt der Kapazitätsverlust je nach Vollständigkeit der Reaktion zwischen 20-50 %.

Die auf das Speichermaterial bezogene Kapazität erfährt noch weitere Einschränkungen, sobald man die Masse der restlichen Komponenten einbezieht. Dies kann sich jedoch relativieren, wenn das Verhältnis der Massen des Speichermaterials und der restlichen Komponenten (Zellen, Interkonnektoren, etc.) zu Gunsten der Speicher verschoben wird.

Eine große Herausforderung stellt die Überwindung einiger derzeitiger Limitierungen der ROB dar. Dazu gehört die Senkung der Betriebstemperatur. Durch neue Werkstoffe und die Fertigung dünnerer Strukturen könnte diese gesenkt werden. Dabei gibt es viele Überschneidungen zur Forschung an der rSOC.

Die hohe Temperatur ist derzeit nötig, um eine ausreichend hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten für O^{2-} -Ionen zu gewährleisten. Mit der hohen Betriebstemperatur geht eine große Belastung aller in der Batterie enthaltenen Komponenten einher, welche mit zunehmender Betriebsdauer zu einer Abnahme der Leistungsfähigkeit führen kann. Ein Beispiel hierfür ist die Ausbildung von elektrisch schlecht leitenden Reaktionsprodukten an den Grenzflächen zwischen den Funktionsschichten der Brennstoffzelle (z.B. $SrZrO_3$ zwischen Lufterlektrode und Elektrolyt). Für den Betrieb der Batterie bedeutet die hohe Temperatur eine Notwendigkeit zu einer häufigen Zyklierung und einer guten thermischen Isolierung, da die während der Zyklierung anfallende Wärme zur Erhaltung der Temperatur genutzt werden muss. Ist dies nicht der Fall, so muss der Wärmebedarf, der zum Erhalt der Betriebstemperatur nötig ist, als Selbstentladung gedeutet werden (vgl. Abb. 6.1).

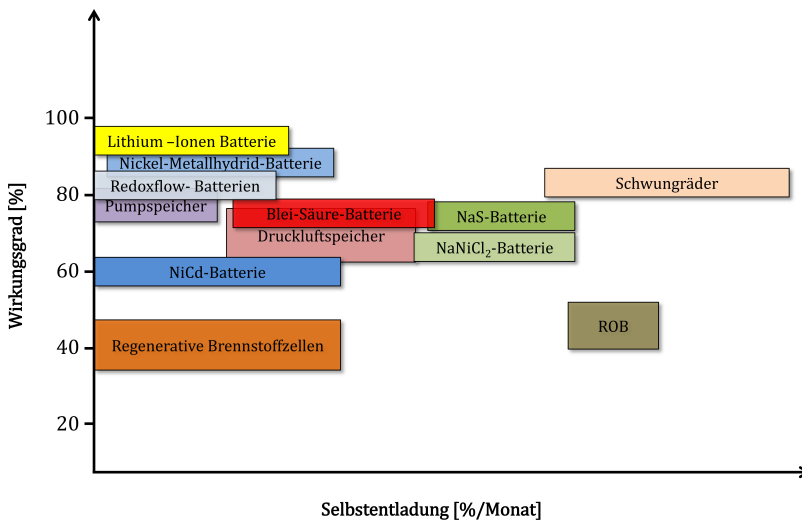


Abbildung 6.1: Qualitativer Vergleich der Wirkungsgrade und der Selbstentladung der oxidkeramischen Batterie und anderer gängiger Energiespeichersysteme (vgl. Abb. 2.2 und Abb. 2.3) nach Daten aus [11, 12, 18–21, 23].

Der in Abb. 6.1 angestellte qualitative Vergleich der ROB zu anderen Energiespeichern zeigt insbesondere die Problematik des niedrigen Gesamtwirkungsgrades und des Risikos einer hohen Selbstentladung der ROB. Die regenerativen Brennstoffzelle weist im Brennstoffzellenbetrieb einen Gesamtwirkungsgrad von etwa 70 % und im Elektrolysebetrieb von etwa 80 % auf. Im Gegensatz zu der regenerativen Brennstoffzelle mit externer Brennstoffgasspeicherung entfallen allerdings die Verluste, welche aufgrund des Gastransports und -konditionierung entstehen.

Die hohe Selbstentladung bzw. die hohe Betriebstemperatur lässt Anwendungen für

die Batterie günstig erscheinen, in denen es zu einer hohen Nutzungsfrequenz und einer hohen Auslastung kommt, wie das beispielsweise bei der Frequenzstabilisierung des Elektrizitätsnetzes der Fall ist. Über den tatsächlichen Einsatz entscheiden jedoch neben den technologischen Aspekten die Kosten.

6.2 Wirtschaftlichkeit

Im Rahmen des MeMO-Projekts wurden Studien zur Wirtschaftlichkeit der ROB durchgeführt [141]. Daraus geht hervor:

Da das Zubaupotenzial von Pumpspeichern begrenzt ist, könnten elektrochemische Speicher (Batterien) in den Markt treten und die zusätzliche Nachfrage decken. Prinzipiell öffnet das der Metall-Oxid-Batterie einen Markt. Sie zeichnet sich durch die Verwendung des Speichermaterials Eisen aus. Bei einem niedrigen Eisenpreis kann man erwarten, dass die Materialkosten und damit die Investitionskosten für die Batterie im Vergleich zu Konkurrenzprodukten niedrig bleiben. Zudem ist das Speichermaterial auch unter Gesichtspunkten des Umweltschutzes/Recycling vorteilhaft. Um auch die Betriebskosten möglichst niedrig zu halten, sollten Anwendungen identifiziert werden, die günstige Betriebsbedingungen erlauben. Das sind bei der ROB eine intensive Be-/Entladung, um die hohe Betriebstemperatur der Zelle aus dem Prozess heraus aufrechtzuhalten. Für den ökonomischen Betrieb ist daher eine intensive Nutzung der ROB vorteilhaft. Aus diesem Grund sollten betriebsbedingte zyklische Degradationseffekte der Batterie hinreichend niedrig ausfallen. Dies ist ein entscheidender ökonomischer Erfolgsparameter der Batterie. Allerdings erschweren Unsicherheiten über die politischen und regulativen Rahmenbedingungen des Strommarktes und noch nicht zu antizipierende Entwicklung anderer Optionen (Netzausbau, demand-side-management etc.) eine Abschätzung des Potenzials für die großtechnische Nutzung von Batterien. Zudem ist die Entwicklung der Metall-Oxid-Batterie noch in einer Phase, die keine belastbare Abschätzung der Höhe ihrer Investitions- und Betriebskosten zulässt.

Trotz möglicher geringer Kapazitätskosten (€/kWh) kann es sein, dass die leistungsbezogenen Kosten (€/kW) limitierend sind, da die Leistungseinheit der Batterie aus den gleichen Komponenten aufgebaut ist wie eine Brennstoffzelle. Teure Elektrodenmaterialien (LSCF, Nickel) sind daher nicht komplett vermeidbar. Die in dieser Arbeit angestellten Untersuchungen zeigen, dass insbesondere die Alterung der Speichermaterialien verbessert werden muss, damit die ROB in den Markt treten kann. Dafür ist außerdem eine weitere Anpassung des Batteriedesigns erforderlich. Die Prototypen auf Basis des Jülicher F-10 Designs der rSOC erlauben nur geringe Mengen an Speichermaterial pro Zelle. Dieses Verhältnis muss zu Gunsten des Speichermaterials verschoben werden, um eine nennenswerte Kapazität zu erhalten. In diesem Zuge ist auch eine grundlegende Überarbeitung des Stackdesigns erforderlich, um das Risiko einer Fehlfunktion zu minimieren.

6.3 Alternative Anwendungsgebiete des Speichermaterials

Über die Anwendung in einer Batterie hinaus kommen für die Speichermaterialien der ROB weitere Anwendungsgebiete in Frage. Insbesondere das Speichermaterial $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ könnte aufgrund seiner hervorragenden Zyklenstabilität für andere Prozesse wie dem Chemical looping (vgl. Abschnitt 2.3.3) vielversprechend sein. Überall dort wo Eisenkatalysatoren verwendet werden, können die gewonnen Erkenntnisse in Bezug auf die Herstellung und die mikrostrukturelle Änderung in Abhängigkeit des Betriebsmodus adaptiert werden.

Letztlich könnte auch das Prinzip der Batterie abgewandelt werden, sodass auf dieser Basis ein Messstand für die Messung von Dissoziationsdrücken beliebiger Mischoxide sowie deren Kinetik aufgebaut werden könnte. Dies erfordert allerdings die Umsetzung der Zellmessungen, die Konstruktion geeigneter Probenbehälter, und weiterführende Anstrengungen in der Modellierung, die über das einfache Modell in Kapitel 3 hinausgehen.

7 Zusammenfassung

Die sogenannte oxidkeramische Batterie (rechargeable oxide battery, ROB) besitzt das Potential in zukünftigen Energiekonzepten zur Stabilisierung des Stromnetzes beizutragen, insbesondere wenn Lade- und Entladezeiten im Bereich von wenigen Stunden das Ziel sind. Die ROB besteht aus einer regenerativen oxidkeramischen Brennstoffzelle (rSOC) als Leistungseinheit und einem örtlich getrennten Energiespeicher. Dieses abgeschlossene System ähnelt den sogenannten Redoxflowbatterien, da sich Kapazität und Leistung getrennt voneinander auslegen lassen. Im Gegensatz zu Redoxflowbatterien lässt sich das System jedoch ohne aktive Zu- und Abfuhr von Brenngas betreiben. Dadurch lassen sich alle Kosten und Leistungsverluste, die mit der Brenngasversorgung und -behandlung verbunden sind, vermeiden. Die beiden Hauptkomponenten der Batterie (rSOC, Speicher) stehen über eine Wasserstoff-Wasserdampf Atmosphäre miteinander in Wechselwirkung. An der rSOC läuft die klassische Reaktion einer Brennstoffzelle bzw. einer Elektrolysezelle ab. Der Energiespeicher ist ein poröses Material, bevorzugt auf Basis von Eisen bzw. Eisenoxid. Abhängig vom Betriebszustand der ROB nimmt dieses Material Sauerstoffionen aus der umgebenden Atmosphäre auf (Entladen) oder gibt sie wieder ab (Laden).

In der Literatur finden sich derzeit eine Reihe von Arbeiten, die das ROB-Konzept in theoretischer Form oder anhand von idealisierten Modellexperimenten beschreiben [35–41]. Eine systematische, praxisorientierte Studie zum Nachweis der Funktion und belastbare Aussagen zur geeigneten Auslegung des Speichermaterials stehen jedoch noch aus. An diesem Punkt setzt diese Arbeit an und hat die folgende Punkte zum Ziel:

- Die Auslegung und Synthese von Speichermaterialien auf Basis von Eisenoxid mit einem Stützoxid zur Erlangung einer hoher Zyklenstabilität.
- Eine Studie des Oxidations- und Reduktionsverhaltens dieser Speichermaterialien unter ROB-Bedingungen in einem Laborprüfstand.
- Einer metallographische Untersuchung der mikrostrukturellen Änderungen des Speichermaterials in Abhängigkeit der Zyklenzahl inklusive einer Diskussion der vermuteten Alterungsmechanismen.
- Der Funktionsnachweis der in der Arbeit entwickelten Speichermaterialien in einer realen ROB.
- Eine systematische Analyse der während der Oxidation und der Reduktion unter ROB Bedingungen (Entladen/Laden) der Speichermaterialien ablaufenden Phasenumwandlungen mittels Mößbauerspektrometrie, XRD und DTA/TG.

Zunächst wurde in Kapitel 2 herausgestellt, dass die Speichermaterialien aus reinem Eisen bzw. Eisenoxid unter einer starken mikrostrukturellen Degradation im Betrieb der Batterie leiden, welche die Leistungsfähigkeit einschränkt. Diese Degradation macht sich durch eine rasche Abnahme der spezifischen Oberfläche bemerkbar, welche durch Sintereffekte und durch die chemische Dehnung während der wiederholten Lade-Entladevorgänge hervorgerufen wird. Außerdem kommt es zur Ausbildung eines Schichtsystems, welches die Leistungsfähigkeit weiter beeinträchtigt. Beide Effekte verlangsamten die Reaktion und haben einen irreversiblen Kapazitätsverlust als Konsequenz.

Weiterhin wurden anhand eines mathematischen Modells der Batterie wichtige Einflussparameter auf das Batterieverhalten identifiziert (Kapitel 3) und daran anschließend die nötigen Experimente und Methoden für ein verbessertes Verständnis des Alterungsverhaltens beschrieben (Kapitel 4).

Im Bezug auf die Zielsetzung konnten folgende Ergebnisse erzielt werden: Die experimentellen Ergebnisse (Kapitel 5) haben gezeigt, dass die Zugabe eines Stützoxides die Alterungseffekte reduziert. Dabei fällt zwischen den untersuchten Stützoxiden auf Basis von ZrO_2 und CaO ein grundlegend anderes Verhalten bei der Redoxzyklisierung auf. Die Stützoxide auf Basis von ZrO_2 stellen eine inerte Matrix dar, die die Partikel der Aktivphase mechanisch auf Abstand hält. Dadurch kann teilweise eine Abschwächung der Alterungseffekte erzielt werden. Der prinzipielle Reaktionsmechanismus bleibt gegenüber reinem Eisen bzw. Eisenoxid jedoch unverändert.

Demgegenüber kommt es zwischen CaO und Fe_2O_3 zur Ausbildung von Mischoxiden, deren Stabilität vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Dies hat zur Folge, dass das gesamte Material an der chemischen Reaktion teilnimmt. Der entsprechende Dissoziationsdruck der Mischoxide ist von den Dissoziationsdrücken der anderen Systeme verschieden. Außerdem ist in den Mischoxiden die Diffusion von Fe^{n+} nicht so stark ausgeprägt wie in Wüstit, sodass das Schichtwachstum eingeschränkt ist.

Es wurde gezeigt, dass die Porosität der gesinterten Bauteile durch die Verwendung von CaCO_3 während der Herstellung deutlich gesteigert werden kann. Die Porosität und die Porengrößenverteilung wurden im Verlauf der Arbeit als wichtige Einflussparameter für die Leistungsfähigkeit der Batterie identifiziert. Durch diese Größen werden die Reaktionsgeschwindigkeit und der Nutzungsgrad des Speichermaterials sowie die Alterung beeinflusst. Prinzipbedingt wird die volumetrische Kapazität der Speicher mit zunehmender Porosität geringer. Als vernünftiger Kompromiss zwischen Porosität, Alterungsverhalten und Kapazität hat sich für die Speichermaterialien eine Porosität von $>50\%$ erwiesen. Die mittlere Porengröße sollte dabei im Bereich weniger Mikrometer liegen. Dies lässt sich durch die Herstellungsmethode Foliengießen gut realisieren. Gegenüber extrudierten Bauteilen verfügen foliengegossene Speicher über eine bessere Homogenität, weshalb die Mehrzahl der Batterietests mit so hergestellten Speichern durchgeführt wurde.

Diese Batterietests erbringen erstmals den eindeutigen Nachweis der Funktion einer ROB in einem realitätsnahen Maßstab (Kapitel 5). Darin konnten bis zu 260 komplette Lade-Entladezyklen bei 150 mA/cm^2 , einer Zyklendauer zwischen 60-90 Minuten bei moderater Alterung der Speicher dargestellt werden. Somit konnte in dieser Arbeit die gesamte Entwicklungskette von der theoretischen Beschreibung und der Definition grundlegender Anforderungen an das Speichermaterial, über dessen Herstellung und Charakterisierung bis hin zum Einsatz der Speicher in realen Batterien umgesetzt werden.

7.1 Ausblick

Auf der Speicherebene ist der Einfluss etlicher Parameter auf das Speicherverhalten nicht vollständig verstanden und sollte vertieft werden. Dazu gehört insbesondere der Einfluss der Partikelgrößen der inerten Bestandteile. Auch der Einfluss der Temperatur auf die Leistungsfähigkeit und auf die Alterung der Speicher ist nicht ausreichend erforscht. Weiterhin müsste eine genaue Kenntnis der Reaktionsraten durch geeignete Experimente angestrebt werden.

Für eine bessere Evaluierung der spezifischen aktiven Oberfläche wären Experimente mittels Chemisorption hilfreich, um aktive und inaktive Oberflächen getrennt zu quantifizieren. Mit Ausnahme der Mößbauerspektrometrie hat keine in-situ Analyse der Speicher während der wiederholten Redoxreaktion stattgefunden. Dies kann am Institut mittels des im Aufbau befindlichen Geräts für in-situ XRD stattfinden und sollte zukünftig auch mittels *environmental scanning electron microscopy* (ESEM) und Röntgentomographie analysiert werden. Die größte Herausforderung dabei ist vermutlich die Einstellung der korrekten Sauerstoffpartialdrücke in feuchter Atmosphäre.

Für ein vertieftes Verständnis der Batterie ist der Aufbau und die Inbetriebnahme eines Einzelzellteststandes notwendig, mit dessen Hilfe die Wechselwirkung zwischen Speicher und Zelle ohne den erhöhten Aufwand der Batteriefertigung möglich wird. Außerdem könnten hier auch Tests mit konstanter Spannung (potentiostatisch) durchgeführt werden. Bei den Batterietests ist dies kompliziert, da durch die Reihenschaltung der Zellen nicht gewährleistet werden kann, dass an allen Zellen die gleiche Spannung anliegt.

Bei einer Fortführung der Forschungen an der oxidkeramischen Batterie muss die elektrochemische Charakterisierung der ROB weniger aufwändig und fehlertoleranter gestaltet werden. Für die Batterietests ist eine robuste und wiederholbare Fertigung der Batterie essentiell, um eine verlässliche Erhebung elektrochemischer Daten zu gewährleisten. Dazu müssen die Fehlermechanismen während des Aufbaus und der Fügung der Batterie besser verstanden werden. Außerdem ist eine grundlegende Überarbeitung des Jülicher Stackdesigns mit der Zielsetzung einer hohen Speicherkapazität nötig. Das bedeutet, dass möglichst viel Speichermasse pro Zelle bereitgestellt werden muss, ohne dass der Nutzungsgrad des Speichers leidet.

Dies muss unter Berücksichtigung der anfallenden Kosten geschehen. Für eine mögliche Anwendung der Batterie muss diese geringe Kosten in der Herstellung und im Betrieb aufweisen. Dies erfordert eine kosteneffiziente Bereitstellung der regenerativen Brennstoffzellen und eine preiswerte Fertigung der Batterie. Die Betriebskosten hängen von der Alterung der Komponenten ab. Diese muss weiter reduziert und die Langzeitstabilität für eine höhere Anzahl von Zyklen nachgewiesen werden. Für den Betrieb ist außerdem eine möglichst niedrige Temperatur wünschenswert, um die thermische Belastung der Komponenten und Wärmeverluste zu reduzieren. Dies setzt allerdings unter anderem die Anwendung neuartiger Elektroden- und Elektrolytmaterialien in der rSOC voraus.

Um den Entwicklungsprozess kostengünstig und effizient zu gestalten, muss das vorgestellte, mathematische Modell verbessert werden, da es momentan dynamische Prozesse und mikrostrukturelle Änderungen nicht berücksichtigen kann. Mittels eines detaillierteren Modells könnten auch Einflüsse des Batteriedesigns vorausgesagt werden.

Das Speichermaterial der ROB hat auch das Potential, für alternative Anwendungen eingesetzt zu werden. Beispielsweise erscheint die gute Redoxstabilität des Materials auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ für den Prozess des *Chemical looping* interessant.

Weiterhin könnte das Batteriekonzept abgewandelt werden und das System als Messprinzip für Reaktionsraten und Dissoziationsdrücke neuartiger Materialien eingesetzt werden. Mit der detaillierten Beschreibung und Evaluierung der auftretenden Effekte in der Batterie ist mit dieser Arbeit der Grundstein für diese Anwendungen gelegt.

Literaturverzeichnis

- [1] BUNDESNETZAGENTUR: „Smart Grid“ und „Smart Market“ - Eckpunktepapier zu den Aspekten des sich verändernden Energieversorgungssystems. 2010. – Forschungsbericht
- [2] DEUTSCHER BUNDESTAG: Gesetz zur grundlegenden Reform des Erneuerbare-Energien-Gesetzes und zur Änderung weiterer Bestimmungen des Energiewirtschaftsrechts, Artikel 1: Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG 2014). *Bundesgesetzblatt*. 33 (2014), S. 1066–1120.
- [3] DEUTSCHE ENERGIE-AGENTUR GMBH (DENA): dena-Netzstudie II. Integration erneuerbarer Energien in die deutsche Stromversorgung im Zeitraum 2015 – 2020 mit Ausblick 2025. 2010. – Forschungsbericht
- [4] DEUTSCHE ENERGIE-AGENTUR GMBH (DENA): dena -Verteilnetzstudie Ausbau und Innovationsbedarf der Stromverteilnetze in Deutschland bis 2030. 2012. – Forschungsbericht
- [5] STEFFEN, B.: Prospects for pumped-hydro storage in Germany. *Energy Policy*. 45 (2012), S. 420 - 429. DOI: 10.1016/j.enpol.2012.02.052
- [6] SØRENSEN, B. ; PETERSEN, A. H. ; JUHL, C. ; RAVN, H. ; SØNDERGREN, C. ; SIMONSEN, P. ; JØRGENSEN, K. ; NIELSEN, L. H. ; LARSEN, H. V. ; MORTHORST, P. E. ; SCHLEISNER, L. ; SØRENSEN, F. ; PEDERSEN, T. E.: Hydrogen as an energy carrier: scenarios for future use of hydrogen in the Danish energy system. *Int. J Hydrogen Energy*. 29 (2004), Nr. 1, S. 23 – 32. DOI: 10.1016/S0360-3199(03)00049-1
- [7] SHERIF, S.A. ; BARBIR, F. ; VEZIROGLU, T.N.: Wind energy and the hydrogen economy - a review of the technology. *Solar Energy*. 78 (2005), Nr. 5, S. 647 – 660. DOI: 10.1016/j.solener.2005.01.002
- [8] MUELLER-LANGER, F. ; TZIMAS, E. ; KALTSCHMITT, M. ; PETEVES, S.: Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007), Nr. 16, S. 3797 – 3810. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.05.027
- [9] AGORA ENERGIEWENDE: Stromspeicher in der Energiewende - Untersuchung zum Bedarf an neuen Stromspeichern in Deutschland für den Erzeugungsausgleich, Systemdienstleistungen und im Verteilnetz. 2014. – Forschungsbericht
- [10] EUROPEAN COMMISSION - DIRECTORATE-GENERAL FOR ENERGY: The future role and challenges of Energy Storage. 2014. – Forschungsbericht

- [11] DUNN, B. ; KAMATH, H. ; TARASCON, J.: Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*. 334 (2011), Nr. 6058, S. 928–935. DOI: 10.1126/science.1212741
- [12] ALOTTO, P. ; GUARNIERI, M. ; MORO, F.: Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 29 (2014), S. 325 - 335. DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.001
- [13] DOUGHTY, D. H. ; BUTLER, P. C. ; AKHIL, A. A. ; CLARK, N. H. ; BOYES, J. D: Batteries for Large-Scale Stationary Electrical Energy Storage. *The Electrochemical Society Interface*. 3 (2010), S. 49–53.
- [14] ENERGIE-TECHNISCHE GESELLSCHAFT IM VERBAND DER ELEKTROTECHNIK: Energiespeicher in Stromversorgungssystemen mit hohem Anteil erneuerbarer Energieträger - Bedeutung, Stand der Technik, Handlungsbedarf. 2009. – Forschungsbericht
- [15] ENERGIE-TECHNISCHE GESELLSCHAFT IM VERBAND DER ELEKTROTECHNIK: Energiespeicher für die Energiewende. 2012. – Forschungsbericht
- [16] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE (BMWi): *Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*. 2014. – Bekanntmachung
- [17] BOLT, H. ; MENZLER, N.H. ; BUCHKREMER, H.P ; SINGHEISER, L. ; STOLTEN, D. ; HAKE, J.: *Elektrochemische Metall-Metalloxid-Hochtemperaturspeicher für zentrale und dezentrale stationäre Anwendungen (MeMo)*. 2012. – BMBF Projektantrag
- [18] RYDH, C.J. ; SANDÉN, B.A.: Energy analysis of batteries in photovoltaic systems. Part I: Performance and energy requirements. *Energy Conversion and Management*. 46 (2005), Nr. 11-12, S. 1957 – 1979. DOI: 10.1016/j.enconman.2004.10.003
- [19] RYDH, C.J. ; SANDÉN, B.A.: Energy analysis of batteries in photovoltaic systems. Part II: Energy return factors and overall battery efficiencies. *Energy Conversion and Management*. 46 (2005), Nr. 11-12, S. 1980 – 2000. DOI: 10.1016/j.enconman.2004.10.004
- [20] WINTER, M. ; BRODD, R.J: What Are Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors? *Chemical Reviews*. 104 (2004), S. 4245–4269. DOI: 10.1021/cr020730k
- [21] THACKERAY, M.M. ; WOLVERTON, C. ; ISAACS, E.D.: Electrical energy storage for transportation-approaching the limits of and going beyond lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci*. 5 (2012), S. 7854–7863. DOI: 10.1039/C2EE21892E
- [22] NOACK, J. ; ROZNYATOVSKAYA, N. ; HERR, T. ; FISCHER, P.: The Chemistry of Redox-Flow Batteries. *Angewandte Chemie*. 54 (2015), Nr. 34, S. 9776–9809. DOI: 10.1002/anie.201410823
- [23] WHITTINGHAM, M.S.: History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *Proceedings of the IEEE*. 100 (2012), Nr. 100, S. 1518–1534. DOI: 10.1109/JPROC.2012.2190170

- [24] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (DOE): *Fuel cell - factsheet* www.hydrogen.energy.gov – aufgerufen am 16.02.2016
- [25] TSIPIIS, E. ; KHARTON, V.: Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review I. Performance-determining factors. *J. Solid State Electrochemistry*. 12 (2008), S. 1039–1060. DOI: 10.1007/s10008-007-0468-0
- [26] TSIPIIS, E. ; KHARTON, V.: Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects. *J. Solid State Electrochemistry*. 12 (2008), S. 1367–1391. DOI: 10.1007/s10008-008-0611-6
- [27] TSIPIIS, E. ; KHARTON, V.: Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects. *J. Solid State Electrochemistry*. 15 (2011), S. 1007–1040. DOI: 10.1007/s10008-011-1341-8
- [28] SUN, C. ; HUI, R. ; ROLLER, J.: Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *J. Solid State Electrochemistry*. 14 (2010), S. 1125–1144. DOI: 10.1007/s10008-009-0932-0
- [29] STOLTEN, D. (Hrsg.) ; EMONTS, B. (Hrsg.): *Fuel Cell Science and Engineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012
- [30] MENZLER, N.H. ; TIETZ, F. ; UHLENBRUCK, S. ; BUCHKREMER, H.P. ; STÖVER, D.: Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *J. Materials Science*. 45 (2010), S. 3109–3135. DOI: 10.1007/s10853-010-4279-9
- [31] JIANG, S. P. ; CHAN, S. H.: A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *J. Materials Science*. 39 (2004), S. 4405–4439. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000034135.52164.6b
- [32] NEUMANN, A.: *Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen*, RU Bochum, Dissertation, 2010
- [33] BLUM, L. ; HAART, L.G.J. de ; MALZBENDER, J. ; MENZLER, N.H. ; REMMEL, J. ; STEINBERGER-WILCKENS, R.: Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development. *J. Power Sources*. 241 (2013), S. 477–485. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.110
- [34] BERGER, C.M. ; TOKARIEV, O. ; ORZESSEK, P. ; HOSPACH, A. ; MENZLER, N.H. ; FANG, Q. ; BRAM, M. ; QUADAKKERS, W.J. ; BUCHKREMER, H.P.: Development of Storage Materials for High-Temperature Rechargeable Oxide Batteries. *J. Energy Storage*. 1 (2015), S. 54–64. DOI: 10.1016/j.est.2014.12.001
- [35] HUANG, K. ; VORA, S.D. ; TARTIBI, M. ; VORTMEYER, N. ; LITZINGER, K.P ; LU, C. ; SUESS, M.S.: *Electrical Storage Device including oxide-ion battery cell bank and module configurations*. – US Patent 2011/0033769 A1

- [36] XU, N. ; LI, X. ; ZHAO, X. ; GOODENOUGH, J. B. ; HUANG, K.: A novel solid oxide redox flow battery for grid energy storage. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), S. 4942-4946. DOI: 10.1039/C1EE02489B
- [37] ZHAO, X. ; XU, N. ; LI, X. ; GONG, Y. ; HUANG, K.: Energy storage characteristics of a new rechargeable solid oxide iron-air battery. *RSC Adv.* 2 (2012), S. 10163-10166. DOI: 10.1039/C2RA21992A
- [38] OHMORI, H. ; URATANI, S. ; IWAI, H.: Numerical simulation of gas diffusion effects on charge/discharge characteristics of a solid oxide redox flow battery. *J. Power Sources.* 208 (2012), S. 383 - 390. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.054
- [39] INOISHI, A. ; JU, Y. W. ; IDA, S. ; ISHIHARA, T.: Fe-air rechargeable battery using oxide ion conducting electrolyte of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 . *J. Power Sources.* 229 (2013), S. 12 - 15. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.121
- [40] DRENCKHAHN, W.W. ; GREINER, H. ; KÜHNE, M. ; LANDES, H. ; LEONIDE, A. ; LITZINGER, K. ; LU, C. ; SCHUH, C. ; SHULL, J. ; SOLLER, T.: A Novel High Temperature Metal-Air Battery. *ECS Trans.* 50 (2013), Nr. 45, S. 125–135. DOI: 10.1149/05045.0125ecst
- [41] GUO, M. ; ZHAO, X. ; WHITE, R. E. ; HUANG, K.: A Multi-Physics Model for Solid Oxide Iron-Air Redox Flow Battery: Simulation of Discharge Behavior at High Current Density. *Int. J. Electrochemical Society.* 160 (2013), Nr. 11, S. A2085–A2092. DOI: 10.1149/2.062311jes
- [42] MENZLER, N. H. ; HOSPACH, A. ; NIEWOLAK, L. ; BRAM, M. ; TOKARIEV, O. ; BERGER, C.M. ; ORZESSEK, P. ; QUADAKKERS, W. J. ; FANG, Q. ; BUCHKREMER, H. P.: Power-To-Storage - The Use of an Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell as a High-Temperature Battery. *ECS Trans.* 57 (2013), S. 255–267. DOI: 10.1149/05701.0255ecst
- [43] THALER, M. ; HACKER, V.: Storage and separation of hydrogen with the metal steam process. *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012), Nr. 3, S. 2800 – 2806. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.06.119
- [44] LANE, H.: *Apparatus for the manufacture of gas.* 1901. – US Patent Nr. 683300
- [45] HURST, S.: Production of hydrogen by the steam-iron method. *Oil & Soap.* 16 (1939), S. 29-35. DOI: 10.1007/BF02543209
- [46] LORENTE, E. ; CAI, Q. ; PEÑA, J.A. ; HERGUIDO, J. ; BRANDON, N.P.: Conceptual design and modeling of the Steam-Iron process and fuel cell integrated system. *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009), Nr. 13, S. 5554 - 5562. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.062
- [47] HACKER, V. ; FANKHAUSER, R. ; FALESCHINI, G. ; FUCHS, H. ; FRIEDRICH, K. ; MUHR, M. ; KORDESCH, K.: Hydrogen production by steam-iron process. *J. Power Sources.* 86 (2000), Nr. 1–2, S. 531 - 535. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00458-9

- [48] RYDÉN, M. ; ARJMAND, M.: Continuous hydrogen production via the steam-iron reaction by chemical looping in a circulating fluidized-bed reactor. *Int. J Hydrogen Energy*. 37 (2012), Nr. 6, S. 4843 - 4854. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.037
- [49] MATTISSON, T. ; JOHANSSON, M. ; LYNKFELT, A.: Multicycle Reduction and Oxidation of Different Types of Iron Oxide Particles - Application to Chemical-Looping Combustion. *Energy and Fuels*. 18 (2004), Nr. 3, S. 628-637. DOI: 10.1021/ef0301405
- [50] MIGNARD, D. ; PRITCHARD, C.: A review of the sponge iron process for the storage and transmission of remotely generated marine energy. *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007), Nr. 18, S. 5039 - 5049. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.06.032
- [51] SVOBODA, K. ; SLOWINSKI, G. ; ROGUT, J. ; BAXTER, D.: Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by iron based chemical looping process at lower temperatures. *Energy Conversion and Management*. 48 (2007), Nr. 12, S. 3063 – 3073. DOI: 10.1016/j.enconman.2007.05.019
- [52] ABAD, A. ; MATTISSON, T. ; LYNKFELT, A. ; JOHANSSON, M.: The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel*. 86 (2007), Nr. 7-8, S. 1021 - 1035. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.09.021
- [53] CHEN, S. ; XUE, Z. ; WANG, D. ; XIANG, W.: Hydrogen and electricity co-production plant integrating steam-iron process and chemical looping combustion. *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012), Nr. 10, S. 8204 - 8216. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.098
- [54] ADANEZ, J. ; ABAD, A. ; GARCIA-LABIANO, F. ; GAYAN, P. ; DIEGO, L. F. de: Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*. 38 (2012), Nr. 2, S. 215 - 282. DOI: 10.1016/j.peccs.2011.09.001
- [55] BHAVSAR, S.H. ; NAJERA, M. ; SOLUNKE, R. ; VESER, G.: Chemical looping: To combustion and beyond. *Catalysis Today*. 228 (2014), S. 96 - 105. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.12.025
- [56] FENNELL, P. (Hrsg.) ; ANTHONY, B. (Hrsg.): *Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture*. Woodhead Publishing, Elsevier, Cambridge, 2015 (ISBN 978-0-85709-243-4)
- [57] LORENTE, E. ; PEÑA, J.A. ; HERGUIDO, J.: Cycle behaviour of iron ores in the steam-iron process. *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011), Nr. 12, S. 7043 - 7050. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.069
- [58] THALER, M. ; HACKER, V. ; ANILKUMAR, M. ; ALBERING, J. ; BESENHARD, J.O. ; SCHRÖTTNER, H. ; SCHMIED, M.: Investigations of cycle behaviour of the contact mass in the RESC process for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*. 31 (2006), Nr. 14, S. 2025 - 2031. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.01.009

- [59] BESHTA, S.V. ; KRUSHINOV, E.V. ; AL'MYASHEV, V.I. ; VITOL', S.A. ; MEZENTSEVA, L.P. ; PETROV, Y. B. ; LOPUKH, D.B. ; KHABENSKII, V.B. ; BARRACHIN, M. ; HELLMANN, S. ; GUSAROV, V.V.: Phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$ system. *Russian J. Inorganic Chemistry*. 51 (2006), S. 325-331. DOI: 10.1134/S0036023606020227
- [60] PIERROT, P.: Iron-Hydrogen-Oxygen. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.) ; S.ILYENKO (Hrsg.): *Landolt Börnstein - Ternary Alloy Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008 (ISBN 978-3-540-70890-2)
- [61] LEHMANN, G.: Zur Fehlordnung und Phasenbreite des Wüstits. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 73 (1969), Nr. 4, S. 349-354. DOI: 10.1002/bbpc.19690730406
- [62] COTTIS, R.A. (Hrsg.) ; GRAHAM, M.J. (Hrsg.) ; LINDSAY, R. (Hrsg.) ; LYON, S.B. (Hrsg.) ; RICHARDSON, J.A. (Hrsg.) ; SCANTLEBURY, J.D. (Hrsg.) ; STOTT, F.H. (Hrsg.): *Shreir's corrosion*. Elsevier B.V. Amsterdam, Netherlands, 2010 (ISBN 978-0-444-52788-2)
- [63] SMITHELLS, C. J. (Hrsg.) ; BRANDES., E.A. (Hrsg.): *Smithells metals reference book*. Butterworth & Co Ltd., 1983 (ISBN 0-408-71053-5)
- [64] AUINGER, M. ; NARAPARAJU, R. ; CHRIST, H.-J. ; ROHWERDER, M.: Modelling High Temperature Oxidation in Iron-Chromium Systems: Combined Kinetic and Thermodynamic Calculation of the Long-Term Behaviour and Experimental Verification. *Oxidation of Metals*. 76 (2011), Nr. 3-4, S. 247-258. DOI: 10.1007/s11085-011-9252-8
- [65] JURICIC, C.: *On the Mechanisms of Internal Stress Formation in Multi-Phase Iron Oxide Scales*, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2008
- [66] AMAMI, B. ; ADDOU, M. ; MONTY, C.: Selfdiffusion and Point Defects in Iron Oxides: FeO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Defect and Diffusion Forum*. 194-199 (2001), S. 1051-1056. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.194-199.1051
- [67] SAMSONOV, G.I. (Hrsg.): *The Oxide handbook*. IFI/Plenum Data Company, New York, 1982 (ISBN: 0-306-65177-7)
- [68] FROST, H.J. ; ASHBY, M.F.: Oxides with the rocksalt structure: MgO , CoO and FeO . In: *Deformation mechanism maps - The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. Pergamon Press, 1982 (ISBN 978-0080293387)
- [69] GILETTI, B.J. ; HESS, K.C.: Oxygen diffusion in magnetite. *Earth and Planetary Science Letters*. 89 (1988), Nr. 1, S. 115 - 122. DOI: 10.1016/0012-821X(88)90037-4
- [70] AMAMI, B ; ADDOU, M ; MILLOT, F ; SABIONI, A ; MONTY, C: Self-diffusion in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ natural single crystals. *Ionics*. 5 (1999), Nr. 5-6, S. 358-370. DOI: 10.1007/BF02376000

- [71] MITCHELL, T. E. ; VOSS, D. A. ; BUTLER, E. P.: The observation of stress effects during the high temperature oxidation of iron. *J. Materials Science*. 17 (1982), S. 1825-1833. DOI: 10.1007/BF00540812
- [72] TURKDOGAN, E. ; VINTERS, J.: Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of hematite in hydrogen. *Metallurgical Trans.* 2 (1971), S. 3175-3188. DOI: 10.1007/BF02814970
- [73] TURKDOGAN, E. ; OLSSON, R. ; VINTERS, J.: Gaseous reduction of iron oxides: Part II. Pore characteristics of iron reduced from hematite in hydrogen. *Metallurgical Trans.* 2 (1971), S. 3189-3196. DOI: 10.1007/BF02814971
- [74] TURKDOGAN, E. ; VINTERS, J.: Gaseous reduction of iron oxides: Part III. Reduction-oxidation of porous and dense iron oxides and iron. *Metallurgical Trans.* 3 (1972), S. 1561-1574. DOI: 10.1007/BF02643047
- [75] TIEN, R. ; TURKDOGAN, E.: Gaseous reduction of iron oxides: Part IV. mathematical analysis of partial internal reduction-diffusion control. *Metallurgical Trans.* 3 (1972), S. 2039-2048. DOI: 10.1007/BF02643212
- [76] BESSIÈRES, J. ; BESSIÈRES, A. ; HEIZMANN, J.J.: Iron oxide reduction kinetics by hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*. 5 (1980), Nr. 6, S. 585 - 595. DOI: 10.1016/0360-3199(80)90037-3
- [77] SRINIVASAN, M.V. ; SHEASBY, J.S.: A study of the reduction of hematite to magnetite using a stabilized zirconia cell. *Metallurgical Trans. B*. 12 (1981), S. 177-185. DOI: 10.1007/BF02674771
- [78] EL-GEASSY, A.A.: Gaseous reduction of Fe_2O_3 compacts at 600 to 1050° C. *J. Materials Science*. 21 (1986), S. 3889-3900. DOI: 10.1007/BF02431626
- [79] TIERNAN, M. J. ; BARNES, P. A. ; PARKES, G. M. B.: Reduction of Iron Oxide Catalysts: The Investigation of Kinetic Parameters Using Rate Perturbation and Linear Heating Thermoanalytical Techniques. *J. Physical Chemistry B*. 105 (2001), Nr. 1, S. 220-228. DOI: 10.1021/jp003189+
- [80] JOZWIAK, W.K. ; KACZMAREK, E. ; MANIECKI, T.P. ; IGNACZAK, W. ; MANIUKIEWICZ, W.: Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General*. 326 (2007), Nr. 1, S. 17 - 27. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.03.021
- [81] MILLNER, T. ; NEUGEBAUER, J.: Volatility of the Oxides of Tungsten and Molybdenum in the Presence of Water. *Nature*. 163 (1949), S. 601-602.
- [82] HOSPACH, A. ; MENZLER, N. ; BRAM, M. ; KAUERT, R. ; SEBOLD, D. ; NIEWOLAK, L. ; WESSEL, E.: Übergang MARS2 zu MeMO FZ Jülich. 2012. – Forschungsbericht
- [83] N.N.: *Fuel cell handbook 7th edition*. 2004. – EG & G Technical Services, US Department of Energy (DoE)

- [84] FICK, A.: Ueber Diffusion. *Annalen der Physik*. 170 (1855), Nr. 1, S. 59–86. DOI: 10.1002/andp.18551700105
- [85] KNUDSEN, M.: Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. *Annalen der Physik*. 333 (1909), Nr. 1, S. 75–130. DOI: 10.1002/andp.19093330106
- [86] HE, W. ; ZOU, J. ; WANG, B. ; VILAYURGANAPATHY, S. ; ZHOU, M. ; LIN, X. ; ZHANG, K.H.L. ; LIN, J. ; XU, P. ; DICKERSON, J.H.: Gas transport in porous electrodes of solid oxide fuel cells: A review on diffusion and diffusivity measurement. *J. Power Sources*. 237 (2013), S. 64 – 73. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.089
- [87] ENSKOG, D.: A generalization of Maxwell's second kinetic gas theory. *Physik*. 12 (1911), S. 56.
- [88] CHAPMAN, S.: The kinetic theory of a gas constituted of spherically symmetrical molecules. *Philosophical Trans. of the Royal Society of London. Series A*. (1912), S. 433–483. DOI: 10.1098/rspa.1912.0034
- [89] CHEN, N. H. ; OTHMER, D. F.: New Generalized Equation for Gas Diffusion Coefficient. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 7 (1962), Nr. 1, S. 37-41. DOI: 10.1021/jc60012a011
- [90] TURKDOGAN, E. T. ; MCKEWAN, W. M. ; ZWELL, L.: Rate of Oxidation of Iron to Wüstite in Water-Hydrogen Gas Mixtures. *J. Physical Chemistry*. 69 (1965), Nr. 1, S. 327-334. DOI: 10.1021/j100885a052
- [91] LIU, W. ; LIM, J.Y. ; SAUCEDO, M.A. ; HAYHURST, A.N. ; SCOTT, S.A. ; DENNIS, J.S.: Kinetics of the reduction of wüstite by hydrogen and carbon monoxide for the chemical looping production of hydrogen. *Chemical Engineering Science*. 120 (2014), S. 149 – 166. DOI: 10.1016/j.ces.2014.08.010
- [92] YUAN, J. ; WANG, W. ; ZHU, S. ; WANG, F.: Comparison between the oxidation of iron in oxygen and in steam at 650-750 °C. *Corrosion Science*. 75 (2013), S. 309 – 317. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.06.014
- [93] ETTLER, M.: *Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Ruhr Universität Bochum, Dissertation, 2009
- [94] FORREITER, B.: *Elektrochemische Charakterisierung der foliengegossenen Jülich SOFC Anode*, Karlsruher Institut für Technologie, Bachelorarbeit, 2012
- [95] BERGER, C.M. ; HOSPACH, A. ; MENZLER, N. H. ; GUILLON, O. ; BRAM, M.: Reversible Oxygen-Ion Storage for Solid Oxide Cells. *ECS Trans*. 68 (2015), Nr. 1, S. 3241–3251. DOI: 10.1149/06801.3241ecst

- [96] BERGER, C.M. ; TOKARIEV, O. ; ORZESSEK, P. ; HOSPACH, A. ; MENZLER, N.H. ; BRAM, M. ; QUADAKKERS, W. J. ; BUCHKREMER, H.P.: Towards the Conversion of a Solid Oxide Cell into a High Temperature Battery. In: *Ceramic Materials for Energy Applications IV* Bd. 35, 2014 (Ceramic Engineering and Science Proceedings 7), 3–12
- [97] PIERROT, P.: Iron-Oxygen-Yttrium. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.) ; S.ILYENKO (Hrsg.): *Landolt Börnstein - Ternary Alloy Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008 (ISBN 978-3-540-70890-2)
- [98] FABRICHNAYA, O.: Iron-Oxygen-Zirconium. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.) ; S.ILYENKO (Hrsg.): *Landolt Börnstein - Ternary Alloy Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008 (ISBN 978-3-540-70890-2)
- [99] GRÖBNER, J. ; DELSANTE, S. ; SOLAK, N. ; TOMASHIK, V.: Calcium-Iron-Oxygen. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.) ; S.ILYENKO (Hrsg.): *Landolt-Börnstein - Ternary Alloy Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008 (ISBN 978-3-540-70890-2)
- [100] SCHÜRMANN, E. ; KRAUME, G.: Phasengleichgewichte des Schnittes FeO-CaO im Dreistoffsystem FeO-Fe₂O₃-CaO bei Eisensättigung. *Archiv Eisenhüttenwesen*. 47 (1976), S. 327–331.
- [101] SCHÜRMANN, E. ; KRAUME, G.: Reduction equilibria in the system Fe-Fe₂O₃-CaO oberhalb 1050°. *Arch. Eisenhüttenwesen*. 47 (1976), Nr. 8, S. 471–476.
- [102] HILLERT, M. ; SELLEBY, M. ; SUNDMAN, B.: An assessment of the Ca-Fe-O system. *Metallurgical Trans. A*. 21 (1990), Nr. 10, S. 2759–2776. DOI: 10.1007/BF02646071
- [103] SCHÜRMANN, E. ; JANHSEN, U.: Reduction equilibria of the calcium ferrites in the Fe-Fe₂O₃-CaO system as a function of oxygen concentration and temperature. *J. steel research*. 64 (1993), S. 331–339.
- [104] BALE, C.W. ; BÉLISLE, E. ; CHARTRAND, P. ; DECTEROV, S.A. ; ERIKSSON, G. ; HACK, K. ; JUNG, I.-H. ; KANG, Y.-B. ; MELANCON, J. ; PELTON, A.D. ; ROBELIN, C. ; PETERSEN, S.: FactSage thermochemical software and databases - recent developments. *Calphad*. 33 (2009), Nr. 2, S. 295 - 311. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.09.009
- [105] JACOB, K.T ; DASGUPTA, N. ; WASEDA, Y.: Thermodynamic Properties of the Calcium Ferrites CaFe₂O₄ and Ca₂Fe₂O₅. *Z. Metallkunde*. 90 (1999), S. 486–490.
- [106] JEON, J.-W. ; JUNG, S.-M. ; SASAKI, Y.: Formation of Calcium Ferrites under Controlled Oxygen Potentials at 1273 K. *ISIJ International*. 50 (2010), Nr. 8, S. 1064–1070. DOI: 10.2355/isijinternational.50.1064
- [107] FORSBERG, S. ; WIKSTRÖM, P. ; ROSÉN, E.: Determination of gibbs energies of formation of CaFe₂O₄ and Ca₂Fe₂O₅ from solid-state EMF measurements using CaF₂ as solid electrolyte. *Metallurgical and Materials Trans. B*. 33 (2002), Nr. 3, S. 385–392. DOI: 10.1007/s11663-002-0050-1

- [108] KHARTON, V. V. ; TSIPIS, E. V. ; KOLOTYGIN, V. A. ; AVDEEV, M. ; VISKUP, A. P. ; WAERENBORGH, J. C. ; FRADE, J. R.: Mixed Conductivity and Stability of $\text{CaFe}_2\text{O}_{4.5}$. *Int. J. Electrochemical Society*. 155 (2008), Nr. 3, S. P13-P20. DOI: 10.1149/1.2823458
- [109] SALEH, H.I.: Synthesis and Formation Mechanisms of Calcium Ferrite Compounds. *J. Material Science Technology*. 20 (2004), Nr. 5, S. 530–534. 20 (2004), Nr. 5, S. 530–534
- [110] HIRABAYASHI, D. ; YOSHIKAWA, T. ; MOCHIZUKI, K. ; SUZUKI, K. ; SAKAI, Y.: Formation of brownmillerite type calcium ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) and catalytic properties in propylene combustion. *Catalysis Letters*. 110 (2006), S. 155–160. DOI: 10.1007/s10562-006-0104-0
- [111] SETH, B.B.L. ; ROSS, H.U.: The effect of lime on the reducibility of iron-oxide agglomerates. *Canadian metallurgical quarterly*. 2 (1963), S. 15–30.
- [112] EL-GEASSY, A.A.: Influence of doping with CaO and/or MgO on stepwise reduction of pure hematite compacts. *Ironmaking and Steelmaking*. 26 (1999), S. 41–52. DOI: 10.1179/irs.1999.26.1.41
- [113] KASABGY, T.E. ; LU, W.K.: The Influence of calcia and magnesia in wustite on the kinetics of metallization and iron whisker formation. *Metallurgical and Materials Trans. B*. 11 (1980), Nr. 3, S. 409–414. DOI: 10.1007/BF02676884
- [114] FUKUYAMA, H. ; HOSSAIN, K. ; NAGATA, K.: Solid-state reaction kinetics of the system CaO-FeO. *Metallurgical and Materials Trans. B*. 33 (2002), S. 257–264. DOI: 10.1007/s11663-002-0010-9
- [115] RIEDEL, R. (Hrsg.) ; CHEN, I. (Hrsg.): *Ceramics Science and Technology, Structures*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008 (ISBN 978-3-527-31155-2)
- [116] SCHAFBAUER, W.: *Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen*, Ruhruniversität Bochum, Dissertation, 2009
- [117] TELLE, R. (Hrsg.): *Salman Scholze Keramik 7. Auflage*. Springer-Verlag Heidelberg New York, 2007 (ISBN-13 978-3-540-63273-3)
- [118] VERINGA, H.J.: Sintering models and the development of instabilities. *J. Materials Science*. 26 (1991), Nr. 22, S. 5985–5995. DOI: 10.1007/BF01113874
- [119] FAIDEL, D. ; BEHR, W. ; GROSS, S. ; REISGEN, U.: Glass sealing materials and laser joining process development for fuel cell stack manufacturing. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 41 (2010), Nr. 11, S. 914–924. DOI: 10.1002/mawe.201000685
- [120] BOER, G. B. J. de ; WEERD, C. de ; THOENES, D. ; GOOSSENS, H. W. J.: Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering. *Particle & Particle Systems Characterization*. 4 (1987), Nr. 1-4, S. 14–19. DOI: 10.1002/pp-sc.19870040104

- [121] KELLY, R.N. ; ETZLER, F.M.: *What is wrong with laser diffraction?* http://www.donner-tech.com/whats_wrong_with_ld.pdf. Version:2013. – aufgerufen am 16.09.2015
- [122] BRAGG, W. H. ; BRAGG, W. L.: The Reflection of X-rays by Crystals. *Royal Society of London Proceedings Series A.* 88 (1913), S. 428–438. DOI: 10.1098/rspa.1913.0040
- [123] MÖSSBAUER, R.L.: Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir191. *Zeitschrift für Physik.* 151 (1958), Nr. 2, S. 124-143. DOI: 10.1007/BF01344210
- [124] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. American Chemical Society.* 60 (1938), Nr. 2, S. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023
- [125] WASHBURN, E. W.: The dynamics of capillary flow. *Physical review.* 17 (1921), Nr. 3, S. 273. DOI: 10.1103/PhysRev.17.273
- [126] MACHERAUCH, E. ; ZOCH, H.-W.: *Praktikum in Werkstoffkunde.* Vieweg+Teubner Verlag, 2011 (ISBN 978-3-8348-0343-6)
- [127] BERGMAN, B.: Solid-State Reactions between CaO Powder and Fe₂O₃. *J. American Ceramic Society.* 69 (1986), Nr. 8, S. 608–611. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04816.x
- [128] GUO, X. ; MAEDA, T. ; ONO, Y.: Formation Mechanism of Binary Calcium Ferrites under Stable Condition of CaO-Fe₂O₃. *Tetsu-to-Hagane.* 81 (1995), Nr. 1, S. 28–33.
- [129] BERGER, C.M ; MAHMOUD, A. ; HERMANN, R.P. ; BRAUN, W. ; YAZHENSKIKH, E. ; SOHN, Y.J. ; MENZLER, N.H. ; GUILLON, O. ; BRAM, M.: Calcium-iron oxide as energy storage medium in Rechargeable Oxide Batteries. *J. Am. Ceram. Soc.* – accepted 2016
- [130] GERARDIN, R. ; MILLON, E. ; BRICE, J.F. ; EVRARD, O. ; CAËR, G. L.: Transfert électronique d'intervalence entre sites inertéquivalents: étude de CaFe₃O₅ par spectrométrie Mössbauer. *J. Physics and Chemistry of Solids.* 46 (1985), Nr. 10, S. 1163 - 1171. DOI: 10.1016/0022-3697(85)90145-3
- [131] CAËR, G. L. ; DUBIEL, S.M.: Influence of spin-density-wave parameters on 119Sn-site Mössbauer spectra of chromium: theoretical calculations. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 92 (1990), Nr. 2, S. 251 - 260. DOI: 10.1016/0304-8853(90)90639-8
- [132] HERMANN, R. P. ; TEGUS, O. ; BRÜCK, E. H. ; BUSCHOW, K. H. J. ; DE BOER, F. R. ; LONG, G. J. ; GRANDJEAN, F.: Mössbauer spectral study of the magnetocaloric FeMnP_{1-x}As_x compounds. *Physical Review B.* 70 (21) (2004), S. 214425. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.214425
- [133] KÜNDIG, Walter ; HARGROVE, R. S.: Electron hopping in magnetite. *Solid State Communications.* 7 (1969), Nr. 1, S. 223 - 227. DOI: 10.1016/0038-1098(69)90729-7

- [134] FOURNES, L. ; POTIN, Y. ; GRENIER, J.C. ; DEMAZEAU, G. ; POUCHARD, M.: High temperature Mössbauersbauer spectroscopy of some SrFeO_{3-y} phases. *Solid State Communications*. 62 (1987), Nr. 4, S. 239 - 244. DOI: 10.1016/0038-1098(87)90803-9
- [135] EIBSCHÜTZ, M. ; GANIEL, U. ; SHTRIKMAN, S.: Mössbauer and magnetic studies of dicalcium ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$). *J. Materials Science*. 4 (7) (1969), S. 574–580. DOI: 10.1007/BF00550113
- [136] HUDSON, A. ; WHITFIELD, H. J.: Mössbauer Effect Studies on Calcium Ferrites. Part 1. Temperatures above the Néel Point. *J. Chem. Soc. A*. (1967), S. 376–378. DOI: 10.1039/j19670000376
- [137] WISSMANN, S. ; BECKER, K.D.: Localization of electrons in nonstoichiometric $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$. *Solid State Ionics*. 85 (1996), Nr. 1-4, S. 279 – 283. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00071-9
- [138] DATTA GUPTA, S. ; BLUME, M.: Stochastic theory of line shape. I. Nonsecular effects in the strong-collision model. *Phys. Rev. B*. 10 (1974), S. 4540–4550. DOI: 10.1103/PhysRevB.10.4540
- [139] HERMANN, R. P. ; KEPPENS, V. ; BONVILLE, P. ; NOLAS, G. S. ; GRANDJEAN, F. ; LONG, G. J. ; CHRISTEN, H. M. ; CHAKOUMAKOS, B. C. ; SALES, B. C. ; MANDRUS, D.: Direct Experimental Evidence for Atomic Tunneling of Europium in Crystalline $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), S. 017401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.017401
- [140] PRESTON, R. S. ; HANNA, S. S. ; HEBERLE, J.: Mössbauer Effect in Metallic Iron. *Phys. Rev.* 128 (1962), S. 2207–2218. DOI: 10.1103/PhysRev.128.2207
- [141] FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH: *Elektrochemische Metall-Metalloxid-Hochtemperaturspeicher für zentrale und dezentrale stationäre Anwendungen (MeMo)*. 2016. – Abschlussbericht

Abkürzungen

8YSZ	Mit 8 mol.% Y ttriumoxid stabilisiertes Z irkoniumdioxid ($\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$)
10ScSZ	Mit 10 mol.% S candium stabilisiertes Z irkoniumdioxid ($\text{Zr}_{0.81}\text{Sc}_{0.19}\text{O}_{2-\delta}$)
Abb.	A bbildung
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (A lkaline f uel c ell)
AG	A ktiengesellschaft
APU	Bordstromaggregat (A uxilliary p ower u nit)
BET	B runauer – E mmett – T eller
BMBF	B undes m inisterium für B ildung und F orschung
BMWi	B undes m inisterium für W irtschaft und E nergie
CCS	CO_2 -Abscheidung und –Speicherung (C arbon c apture and s torage)
CGO	C er-dotiertes G adoliniumoxid ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$)
CL	C hemical l ooping
Co. KG	C ompagnie K ommanditgesellschaft
Corp.	C orporation
dena	D eutsche E nergie A gentur
DMFC	Direkt-Methanol Brennstoffzelle (D irect m ethanol f uel c ell)
DSC	Differenzkalometrie (D ifferential s canning c alometry)
DTA	Differenzthermoanalyse (D ifferential t hermal a nalysis)
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlung (E nergy d ispersive X -rays)
EE	E rneuerbare E nergie
ESEM	Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie (E nvironmental s canning e lectron m icroscopy)
Extr.	E xtrusion
FG	F oliengießen
GmbH	G esellschaft m it b egrenzter H aftung
IEK	I nstitut für E nergie und K limaforschung
ITM	I ntermediate t emperature m etal
LCC-10	L anthan C hrom K uprat ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$)
LSM	L anthan S trontium M anganit ($\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$)
LSCF	L anthan S trontium C obalt F errit ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$)
LSC	L anthan S trontium C obaltat
LSGM	L anthan S trontium G allium M agnesit ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)
Ltd.	P riate L imited C ompany
MCF	M angan C obalt F errit ($\text{MnCo}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$)
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (M olten c arbonat f uel c ell)
MEK	M ethyethylketon ($\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$)

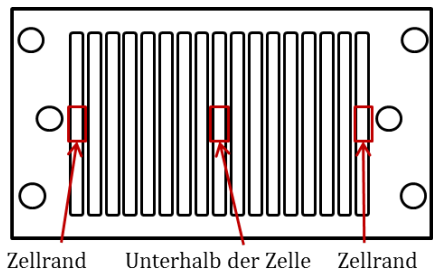
MeMO	Metall-Metalloxid
PAFC	Phosphorsäure Brennstoffzelle (Phosphoric acid fuel cell)
PC	Propylencarbonat ($C_4H_6O_3$)
PEMFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (Polymer electrolyte fuel cell)
PEG	Polyethylenglykol ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, $n = 8.2 - 9.1$)
PSW	Pump-Speicher Werk
PVB	Polyvinylbutyral ($(C_8H_{14}O_2)_n$)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFC	Regenerative Brennstoffzelle (Regenerative fuel cell)
ROB	Oxidkeramische Batterie (Rechargeable oxide battery)
rSOC	Regenerative oxidkeramische Brennstoffzelle (Regenerative solid oxide fuel cell)
RE	Rückstreuelektronen
SE	Sekundärelektronen
SD	Siebdruck
SOEC	Oxidkeramische Elektrolysezelle (Solid oxide electrolysis cell)
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle (Solid oxide fuel cell)
SP	S puttern
Tab.	T abelle
TG	Thermogravimetrie
UK	Vereinigtes Königreich (United Kingdom)
USA	Vereinigte Staaten von Amerika (United States of America)
vgl.	v ergleiche
VRB	V anadium R edox f low b atterie
VSG	V akuumschlickerguss
WP	W arm p ressen
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)
ZEa	Zentralinstitut für E ngineering, E lektronik und A lytik

Formelzeichen & Symbole

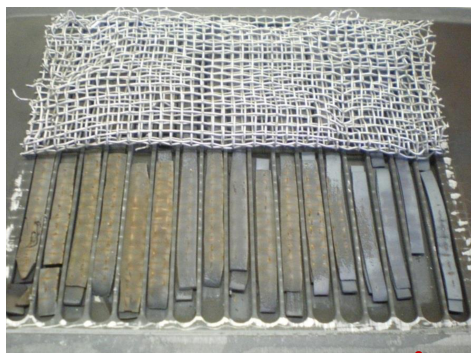
a, c	Gitterkonstanten
a^3	Volumen einer Leerstelle im Kristallgitter
c	Leerstellenkonzentration
c_0	Leerstellenkonzentration der ebenen Fläche
c_{Fe}	Eisenkonzentration
C	Kapazität
γ_0	Grenzflächenenergie
d_g	kinetischer Durchmesser eines Gasteilchens
d_p	Porendurchmesser

δ	Abweichung von der Stöchiometrie
ΔH	Molare Änderung der Enthalpie
D_0	Diffusionskoeffizient
D_{gas}	Diffusionskoeffizient im Gas
D_K	Knudsen-Diffusionskoeffizient
D_{Fe}	Diffusionskoeffizient von Eisen
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
ϵ	Porosität
η_{act}	Aktivierungspolarisation
η_{con}	Konzentrationspolarisation
F	Faradaykonstante (96485.3 As/mol)
f_i	Fugazität einer Komponente i
ΔG	Molare Änderung der freien Energie (Gibbs-Energie)
i_{cell}	Stromdichte der Zelle
k_B	Boltzmannkonstante ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
k_{ox}/k_{red}	Reaktionskonstanten
Kn	Knudsenzahl
λ	mittlere freie Weglänge eines Gasteilchens
M_i	Molare Masse einer Komponente i
\dot{n}	Stoffmengenstrom
π	Kreiszahl (3.142)
$\Pi(x,t)$	Reaktionsterm
p	Gesamtdruck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
p_{H_2}	Wasserstoffpartialdruck
r	Krümmungsradius
R	allgemeine Gaskonstante (8.314 J/(mol K))
σ_{ij}	Arithmetisches Mittel der Moleküldurchmesser
ΔS	Molare Änderung der Entropie
τ	Tortuosität
T	absolute Temperatur
Δt	Zeitinkrement
U	Spannung
V_M	Molares Volumen
Ω	Kollisionsintegral

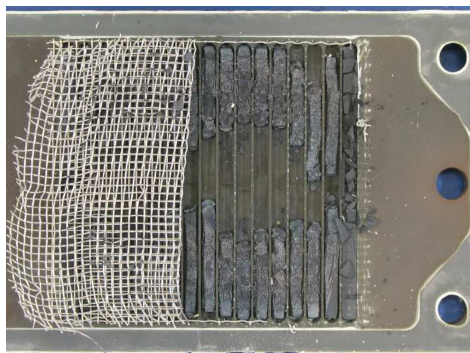
A Anhang



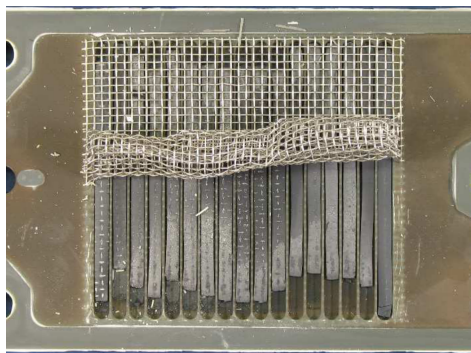
(a) Entnahmeposition der Speicher für die Post-Mortem Anaylse



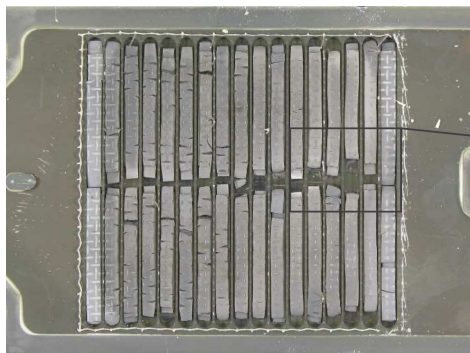
(b) ROB152



(c) ROB153



(d) ROB155



(e) ROB175

Abbildung A.1: Entnahmeposition und unterschiedliches Verhalten der Speicherelemente in den verschiedenen ROBs

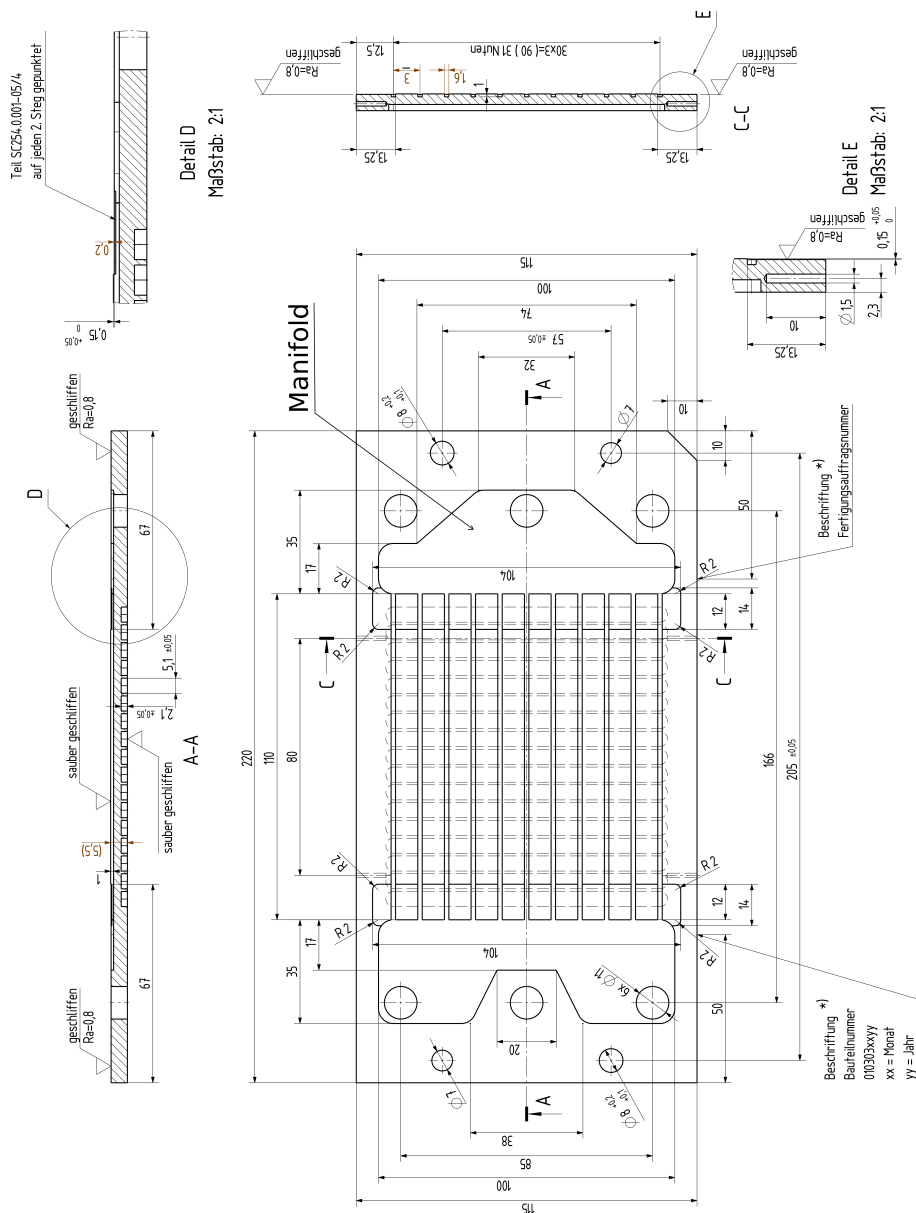


Abbildung A.2: Technische Zeichnung des Interkonnektors der ROB

Tabelle A.1: Übersicht der durchgeführten ROB Tests mit foliengegossenen (FG) oder extrudierten (extr.) Speicherelementen

Stack ID	Speichermaterial	Herstellung, T _{Sinter}	Dicke	Zelltyp	Zyklen	Bemerkung
F 1002-148	Fe ₂ O ₃ + 8YSZ	FG, 900 °C	?	IIb	194	1. Stack mit Zyklen
F 1002-149	Fe ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	FG, 900 °C	?	IIb	208	2. Stack mit Zyklen
F 1002-150	Fe ₂ O ₃ + 8YSZ	FG, 1000 °C	1.06 mm	IIb	Keine	Undicht, Kein ROB Betrieb
F 1002-151	Fe ₂ O ₃ + 8YSZ	FG, 1000 °C	0.96 mm	IIb	Keine	Undicht, Kein ROB Betrieb
F 1002-152	Fe ₂ O ₃ + CaCO ₃	FG, 1000 °C	0.9 mm	IIb	20	Leckrate nach 20 Zyklen zu hoch
F 1002-153	Fe ₂ O ₃ + 8YSZ	FG, 1000 °C	0.79 mm	IIb	250	Test erfolgreich, Interessantes Speicherverhalten (vgl. Abb. A.1)
F 1002-155	Fe ₂ O ₃ + 8YSZ	Extr., 900 °C	1.9 mm	IIa	40	Leckage nach 40 Zyklen
F 1002-160	Fe ₂ O ₃ + CaCO ₃	Extr., 1000 °C	1.9 mm	IIIb (S)	Keine	Kurzschluss
F 1002-166	Fe ₂ O ₃ + 8YSZ	FG, 900 °C	1.0 mm	IIIb (S)	100	Repro ROB-148
F 1002-175	Fe ₂ O ₃ + 8YSZ	FG, 1000 °C	1.0 mm	IIIb (S)	100	Repro ROB-153
F 1002-171	Fe ₂ O ₃ + CaCO ₃	Extr., 1000 °C	1.83 mm	IIIb (S)	Keine	Kurzschluss
F 1002-179	Fe ₂ O ₃ + CaCO ₃	Extr., 1000 °C	1.83 mm	IIIb (S)	Keine	Kurzschluss
F 1002-180	Fe ₂ O ₃ + CaCO ₃	FG, 1000 °C	0.9 mm	IIIb (S)	Keine	Kurzschluss

Tabelle A.2: Rezept für foliengegossene Speicher auf Basis von Fe₂O₃ + CaCO₃ (CaFe₃O₅) mit einem Feststoffanteil von 30 % und einem azeotropen Gemisch aus Ethanol und Methyläthylketon (MEK), adaptiert vom Rezept für Anodensubstrate entwickelt von Ralf Kauer und Wolfgang Schafbauer [116].

Robstoff	Dichte [g cm ⁻³]	V% Gesamt	m% Gesamt	V% Gesamt	V% Grünfolie	Solleinwaage [g]
Fe ₂ O ₃ (Lincox)	5,24	14,78	44,81	37,18		150,00
CaCO ₃ (Sigma-Aldrich)	2,93	11,04	18,72	27,78		62,68
Ethanol	0,79	20,74	9,48			31,74
MEK	0,81	39,51	18,41			61,62
Nuosperse FX9086		1,02	1,62	0,95		4,08
PVB 98	1,10	5,99	3,81	15,07		12,76
S-2075	0,97	3,40	1,91	8,56		6,38
PEG400	1,13	2,91	1,91	7,33		6,38
	1,72	100,00	100,00	100,00		334,75

Tabelle A.3: Rezept für extrudierte Speicher auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ (CaFe_3O_5); entwickelt von Peter Orzessek

Rohestoff	Dichte [g cm^{-3}]	V% Gesamt	m% Gesamt	V% Gesintert	Sollleinwaage [g]
Fe_2O_3 (Lincox)	5,24	31,48	58,96	58,55	333,2
CaCO_3 (Sigma-Aldrich)	2,93	22,29	23,34	41,45	131,9
Wasser	1	37,13	13,27		75
Methylcellulose	1,36	9,1	4,42		25
		100,00	100,00	100,00	565,1

Tabelle A.4: Erläuterung zum Zelltyp. Alle Zellen haben als Substrat und Anode einen Cernmet aus Ni und 8YSZ und als Elektrolyt 8YSZ. Diese unterscheiden sich jedoch in der Herstellungsvariante: Warmpressen (WP), Vakuumanschlickerguß (VSG), Foliengießen (FG), Siebdruck (SD) und Sputtern (SP)

Zelltyp	Substrat (Dicke)	Anode	Elektrolyt	Barrierschicht	Kathode (Siebdruck)	Stromsammelr (Siebdruck)
Ia	WP (1500 μm)	VSG	FG	–	8YSZ + LSM	LSM
Ib	WP (1500 μm)	VSG	FG	CGO (SD)	LSCF	–
Ic	WP (1500 μm)	VSG	FG	CGO (SP)	LSCF	–
IIa	WP (1000 μm)	VSG	FG	–	8YSZ + LSM	LSM
IIb	WP (1000 μm)	VSG	FG	CGO (SD)	LSCF	–
IIc	WP (1000 μm)	VSG	FG	CGO (SP)	LSCF	–
IIIa	FG (500 μm)	FG	FG	–	8YSZ + LSM	LSM
IIIb	FG (500 μm)	FG	FG	CGO (SD)	LSCF	–
IIIc	FG (500 μm)	FG	FG	CGO (SP)	LSCF	–
IVa	FG (500 μm)	FG	FG	–	8YSZ + LSM	LSM
IVb	FG (500 μm)	FG	FG	CGO (SD)	LSCF	–
IVc	FG (500 μm)	FG	FG	CGO (SP)	LSCF	–

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner dreijährigen Beschäftigung als Doktorand am Institut für Energie und Klimaforschung (IEK-1) am Forschungszentrum Jülich. Besonders danken möchte ich PD Dr. Martin Bram und Dr. Norbert H. Menzler. Martin danke ich für die Übernahme des Hauptreferats und die interessante und vielschichtige Fragestellung, für die zahlreichen und wertvollen Anregungen, Kommentare, Verbesserungsvorschläge und Korrekturen. Norbert danke ich für die engmaschige Betreuung der Kategorie 1a, für die ewige, fast schon besorgniserregende, gute Laune und die vielen fachlichen und nicht-fachlichen Gespräche. Beiden möchte ich für die Freundschaft und das aufrichtige und stetige Interesse an dieser Arbeit danken.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Werner Theisen für die Übernahme des Nebenreferats und Prof. Dr. Roland Span für den Prüfungsvorsitz. Dr. Hans Peter Buchkremer, Prof. Dr. Robert Vaßen und Prof. Dr. Olivier Guillon danke ich für meine Anstellung als Doktorand und für die Ermöglichung des Besuchs verschiedener internationaler Konferenzen. Prof. Dr. Willem Quadackers und Prof. Dr. Blum danke ich für die wissenschaftlich-fachlichen Ratschläge und Diskussionen.

Der gesamten Containercrew bin ich zu Dank verpflichtet, Ihr seid die besten!:

Allen voran Peter Orzessek für sein Gewusst-Wo, sein Gewusst-Wie, seine Findigkeit in der Lösung ingenieurtechnischer Herausforderungen und Aufgaben, die professionelle Optimierung des Teststands, den nicht endenden Strom an extrudierten Bauteilen und die prima Bürogemeinschaft. Dr. Philipp Terberger und Dr. Emine Bakan möchte ich danken für die nahezu tägliche Fahrradtour zur Kantine und die zahlreichen off-topic Gespräche über einer Tasse Kaffee. Bei Dr. Thomas Keuter bedanke ich mich für den fachlichen und wissenschaftlichen Austausch bei der Modellierung und für die ein oder andere Flasche Bier. Dr. Yanli Zhang und Dr. Reeti Singh möchte ich für die gute Laune und Fröhlichkeit im Büro danken und Dr. Manuel Krott gebührt Dank dafür, die Arbeit mit regelmäßigem Kuchen und Wasser unterstützt zu haben. Dr. Daniel Röhrens als Ex-Container Mitglied möchte ich für fachliche Expertise und seine ausgestrahlte Ruhe und Zuversicht danken.

Danke auch an die weiteren Bürokollegen, die ich im Laufe meiner Zeit verschlissen habe: Dr. Adam Kot, Dr. Patrick Niehoff und Caren Gatzen. Ferner möchte ich mich bei Dr. Oleg Tokariyev und bei Waldemar Braun für die gute Zusammenarbeit im Projekt bedanken.

Ganz wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben Heiko Cosler und Dr. Leszek Niewolak am Redoxprüfstand und an der Thermowaage am IEK-2, Dr. Arnold Cramer und Dr. Peter Batfalsky vom ZEA-1 durch den Auf- und Abbau der Batterien sowie Ute Packbier und Dr. Qingping Fang bei den Batterietests am IEK-3, Danke! Dank geht außerdem an Dr. Andreas Hospach für die grandiose Vorarbeit, die es mir erst möglich gemacht hat, eine vernünftige Richtung einzuschlagen. Danke an Moritz Teuber, der im Rahmen seiner Masterarbeit Wege beschritten hat, für die ich selber nicht genügend Zeit und Muße hatte.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Raphael Hermann und Dr. Abdelfattah Mahmoud vom JCNS für die Durchführung und die Diskussionen zur Mössbauerspektrometrie. Vielen Dank auch an Dr. Doris Sebold für ihre wertvolle Arbeit am REM und Dr. Yoo-Jung Sohn am XRD.

Werner Herzhof, Roxana Pohl und Ralf Kauert danke ich für die praktische Hilfe im Laboralltag und Volker Bader für die unzähligen Sinterungen, die er für mich durchgeführt hat. Für die Messungen am Dilatometer, der Thermowaage, dem Areameter, dem Laserdiffraktometer und dem Porosimeter bedanke ich mich bei Marie-Theres Gerhards, Sylke Pristat, Sigrid Schwartz-Lückge und Andrea Hilgers. Bei Mark Kappertz möchte ich mich für seine Unterstützung mit Rat und Tat und die Plaudereien in der Materialographie bedanken. Danke an Hiltrud Moitroix für die professionellen Fotos von zahlreichen Proben und der Unterstützung beim Druck von graphischen Medien.

Ausdrücklich bedanken möchte ich mich auch bei dem Werkstattteam rund um Gerd Mattonet für alle Basteleien und Einzelstückfertigungen, insbesondere aber bei Fred Oellers und Markus Brauner, deren Begeisterung für Fahrräder die Zerstörungswut der Vandalen mehr als nur wett macht, danke dafür!

Bei Vicky Rostin, Stefan Weitz, Marianne Meyer und Marlene Pionke möchte ich mich bedanken für die unkomplizierte und schnelle Hilfe bei allen organisatorischen Fragestellungen bezüglich Zeitwirtschaft und Elternzeit sowie dafür, dass Ihr den Laden zusammenhaltet. Allen anderen Kollegen, die ich nicht explizit erwähnt habe, möchte ich ebenfalls Danke sagen für das tolle Arbeitsklima am Institut.

Vielen Dank den Kaffebauern und -röstern weltweit. Danke an Dominik Eulberg, Nicolas Jaar, Oddisee, Kendrick Lamar, Cocorosie, Frederic Chopin und an das gesamte Fm4-Team aus Wien für den Soundtrack dieser Arbeit. Für humoristische Ablenkung hat Randall Munroe (xkcd.com) gesorgt.

Abschließend möchte ich mich bei allen meinen Freunden und ehemaligen Kommilitonen bedanken, ich trage Euch im Herzen. Mein Dank gilt besonders meiner Familie, meinen Eltern für die bedingungslose Unterstützung, meinen Geschwistern Bö, Lu, Domi und besonders Franzi für die umfassenden und klugen Korrekturen.

Zu guter Letzt: Danke Jordis, du kleiner Sonnenschein, dafür dass Du mein Leben reicher machst. Danke Lisanne! Dafür, dass Du mich geheiratet hast, dass Du mit mir eine Familie gegründet hast, dass Du mir jeden Tag den Rücken freihältst und mich motivierst, wenn mal wieder alles doof ist und dass Du immer für mich da bist!

Band / Volume 313

Streamwater transit time distributions at the catchment scale: constraining uncertainties through identification of spatio-temporal controls

M. Stockinger (2016), XIX, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-131-6

Band / Volume 314

Entwicklung eines metallbasierten Substratkonzepts für energieeffiziente Gastrennmembranen

J. A. Kot (2016), xi, 201 pp

ISBN: 978-3-95806-134-7

Band / Volume 315

Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie II (1998 – 2015)

P. Zoriy, H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2016), ca 104 pp

ISBN: 978-3-95806-137-8

Band / Volume 316

Oxidation Mechanisms of Metallic Carrier Materials for Gas Separation Membranes

M. Schiek (2016), 148 pp

ISBN: 978-3-95806-138-5

Band / Volume 317

Thermoschockverhalten und temperaturabhängige Eigenschaften kohlenstoffarmer und -freier Feuerfestwerkstoffe

A. Böhm (2016), VI, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-139-2

Band / Volume 318

Theoretical and experimental studies of runaway electrons in the TEXTOR tokamak

S.S. Abdullaev, K.H. Finken, K. Wongrach, O. Willi (2016), X, 109 pp

ISBN: 978-3-95806-140-8

Band / Volume 319

Modelling Thermodynamic Properties of Intercalation Compounds for Lithium Ion Batteries

S. O. Dang (2016), x, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-141-5

Band / Volume 320

Atmospheric Mixing in a Lagrangian Framework

M. Tao (2016), 146 pp

ISBN: 978-3-95806-142-2

Band / Volume 321

Statistical analysis and combination of active and passive microwave remote sensing methods for soil moisture retrieval

K. Rötzer (2016), XIV, 112 pp

ISBN: 978-3-95806-143-9

Band / Volume 322

Langzeitstabilität der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse bei reduziertem Iridiumgehalt

C. G. Rakousky (2016), VIII, 199 pp

ISBN: 978-3-95806-147-7

Band / Volume 323

Light induced water splitting using multijunction thin film silicon solar cells

F. Urbain (2016), xi, 173, XLVI pp

ISBN: 978-3-95806-148-4

Band / Volume 324

Properties of convective gravity waves derived by combining global modeling and satellite observations

Q. T. Trinh (2016), III, 140 pp

ISBN: 978-3-95806-150-7

Band / Volume 325

Feasible and Reliable Ab initio Atomistic Modeling for Nuclear Waste Management

G. Beridze (2016), xix, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-151-4

Band / Volume 326

Sauerstoffspeicher für die oxidkeramische Batterie: Herstellung, Charakterisierung und Betriebsverhalten

C. M. Berger (2016), XV, 130 pp

ISBN: 978-3-95806-154-5

Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 326
ISBN 978-3-95806-154-5

